PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11/12 — 20. Juni 1942 — 43. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 13/14 am 1. Juli 1942

INHALT:

J. Stark, Fritz Todt als schöpferische Persönlichkeit. S. 169.

Berichte.

H. Falkenhagen, Ordnungszustand in flüssigen elektrolytischen Lösungen. S. 170.

Abhandlungen:

B. v. Borries, Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. I. Mitteilung. Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen. Mit Tafel XVI. S. 190.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min. für April 1942. S. 204.

Nachrichten. S. 204.

Fritz Todt als schöpferische Persönlichkeit

Von J. Stark

Die meisten Ingenieure haben die Aufgabe, in einem beschränkten Wirkungskreis sich immer wiederholende Arbeiten zu leiten und zu überwachen und dabei erprobte Verfahren anzuwenden. Einigen wenigen von ihnen ist es vergönnt, gleich dem schöpferischen Physiker neue große Aufgaben auf Grund ihrer Phantasie, Erfahrung und Tatkraft zu lösen. Zu diesen wenigen gehörte Fritz Todt. Da er in seiner Aufgabenstellung und seiner Arbeitsweise als großer Physiker sich bewährte, sei auch in dieser Zeitschrift seiner gedacht.

Der Gedanke, für den Bedarf des Kraftwagens eine besondere Straße zu bauen, lag an und für sich nahe. Aber ein ganzes Reich systematisch mit breiten, auch dem stärksten Verkehr genügenden Autostraßen zu überziehen, dies war ein großartiger Gedanke. Heute, wo er weitgehend verwirklicht ist, mag er manchem wie alles einfache und große als selbstverständlich erscheinen. Und doch war er es nicht, als Todt vom Führer nach seinen Vorschlägen die Aufgabe übernahm. Wie der große Physiker wählte sich Todt eine große Aufgabe, für welche die Zeit reif geworden war, und wieder löste er sie nicht nach einem erprobten Vorbild, sondern entsprechend ihrer Größe unter Berücksichtigung aller Forderungen, welche der Verkehr und die Wirtschaft eines großen Volkes stellen durften.

Wie der große Physiker nützte Todt für die Lösung seiner Aufgabe alle bereits bekannten Verfahren und Einrichtungen aus, aber immer unter Anpassung an die besondere neue Aufgabe. Und wo sie nicht ausreichten, da ersann er neue Verfahren oder ließ sie in der Straßenbaupraxis ausarbeiten.

Zu diesen Leistungen wurde Todt wie der Physiker dadurch befähigt, daß er in langjähriger Arbeit Erfahrungen in kleineren praktischen Arbeiten sammelte und so in sich die geistigen Voraussetzungen für die anschauliche Erfassung seiner großen Aufgabe schuf.

Auch darin glich Todt dem großen Physiker, daß er nicht in dem Bezirke einer einzigen Arbeit gefangen blieb, sondern dadurch zur Lösung einer Reihe von verschiedenen Aufgaben befähigt wurde, daß er von grundsätzlichen Erwägungen ausging. So konnte er den Beweis für die führende Bedeutung des Ingenieurs im heutigen Staat und der heutigen Wirtschaft erbringen: er wurde der Schöpfer des Westwalls, der Leiter der Beschaffung von Munition und Bewaffnung und schon seit Jahren der Organisator des Amtes für Technik im nationalsozialistischen Staat.

So groß die schöpferische Persönlichkeit Todts auch war, so hätte sie doch nicht zur vollen Wirkung kommen können, wenn er nicht das große Glück gehabt hätte, Zeitgenosse des größten politischen Genies der deutschen Geschichte zu sein und gerade von ihm mit einer großen Aufgabe betraut und beständig gefördert zu werden. Dem Führer Adolf Hitler dankt der deutsche Ingenieur und das ganze deutsche Volk, daß er in Todt den großen technischen Schöpfer erkannte und ihn zu der Stelle führte, wo man seiner bedurfte.

BERICHTE

Ordnungszustand in flüssigen elektrolytischen Lösungen

Von H. Falkenhagen

Inhaltsübersicht

Einleitende Bemerkungen.
I. Grundlagen der interionischen Theorie starker Elektrolyte.
II. Ergebnisse der interionischen Theorie und Vergleich mit dem experimentellen Befund.
A. Thermodynamische reversible Vorgänge.
1. Aktivität und Verwandtes.
2. Verdünnungswärme.
3. Wärmekapazität.
4. Molvolumen.
5. Kompressibilität.
6. Oberflächenspannung.
B. Irreversible Vorgänge.
1. Leitfähigkeit im stationären Fall.
2. Überführungszahlen.
3. Hochfrequenzleitfähigkeit.
4. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.
5. Spannungseffekt der Leitfähigkeit.
6. Dissoziationsspannungseffekt.
7. Diffusionskoeffizient.
8. Diffusionspotential.
9. Viskosität.
III. Arrheniussche Theorie und interionische Theorie.
IV. Konzentriertere Lösungen.
Schlußbemerkungen. Rück- und Ausblick.

Einleitende Bemerkungen

Der vorliegende Bericht (1) beabsichtigt, die neueren Ergebnisse der Elektrolytforschung im Zusammenhang mit der interionischen Theorie von einem einheitlichen Standpunkt aus darzustellen, wobei nur die gesicherten experimentellen Meßresultate herangezogen werden. Die Grenzen der Theorie werden klar aufgezeichnet, so daß das Neuland der zukünftigen Forschung über Elektrolyte erkennbar wird.

I. Grundlagen der interionischen Theorie

Löst man ein wenig Kochsalz in etwa 1 Liter Wasser auf, so zerfallen nahezu alle *NaCl*-Molekeln in positive Na^+- und negative Cl'-Ionen. Man hat es dann mit einer starken elektrolytischen Lösung zu tun. Zwischen den Ionen wirken die Coulombschen Kräfte, die im Gegensatz zu den Molekularkräften nur relativ langsam mit der Entfernung abnehmen. Nicht die Wechselwirkung zweier Ionen, die gerade zufällig einander nahekommen, ist maßgebend für das Verhalten der Lösung, sondern die Koppelung zwischen einem Ion und vielen seiner Umgebung ist von entscheidender Bedeutung. In einer elektrolytischen Lösung sind die Ionen nicht völlig regellos verteilt, vielmehr ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in der Umgebung irgendeines Ions ein anderes Ion von ungleichem Vorzeichen befindet, größer als die Wahrscheinlichkeit, dort ein Ion von gleichem Vorzeichen zu finden. Die Struktur einer elektrolytischen Lösung ist also durch einen bestimmten Ordnungszustand in der Ionenverteilung gekennzeichnet, der eine gewisse Ähnlichkeit mit der eines *NaCl*-Kristalls besitzt. Im Gebiet genügend verdünnter Lösungen darf man von den anderen Kräften, z. B. den van der Waalsschen Anziehungskräften zwischen den Ionen, den echten chemischen Kräften, den abstoßenden Kräften sowie den Wechselwirkungskräften zwischen den Ionen und den Lösungsmittelmolekeln, absehen.

Die durch die elektrostatischen Ionenkräfte erzeugte Ordnung kennzeichnet man durch eine mit elektrischer Ladungsdichte belegte Ionenwolke, für die zwei Eigenschaften von Wichtigkeit sind: erstens ihre Ausdehnung, zweitens ihre Relaxationszeit. Der charakteristische Radius der Ionenwolke $\frac{1}{\varkappa}$ ist nach Debye und Hückel (30) reziprok proportional der Quadratwurzel aus der Ionenstärke $I = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ (c_i molare Konzentration der Ionen der Sorte i, z_i Wertigkeit des i-Ions; die Summe ist über alle Ionenarten zu erstrecken) und hängt noch von der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels D_0 und der absoluten Temperatur T ab gemäß der Beziehung

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}81 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{D_0 T}{2I}} \text{ cm}. \qquad (1)$$

Für einfache Elektrolyte ist der Radius $\frac{1}{\varkappa}$ von der Größenordnung $\frac{10^{-8}}{\sqrt{c}}$ cm. Dieser Radius der Ionenwolke ist allein maßgebend für die reversiblen Erscheinungen der Thermodynamik. Die folgende Tabelle gibt den Radius der Ionenwolke

Tabelle I

Radius der Ionenwolke in Å

Art des Elektrolyten		1–1	1–2	2–2	1–3	1–4	2–4
c Mol/Liter	10^{-4}	304,3	175,7	152,2	124,2	96,2	87,8
	10^{-3}	96,2	55,6	48,1	39,3	30,4	27,8
	10^{-2}	30,4	17,6	15,2	12,4	9,62	8,78
	10^{-1}	9,62	5,56	4,81	3,93	3,04	2,78

Tabelle II

Θ = Relaxationszeit in sec. Lösungsmittel Wasser

Elektrolyt	0° C		18° C		25° C		100° C	
	Λ_∞	$\Theta c \cdot 10^{10}$	Λ_∞	$\Theta c \cdot 10^{10}$	Λ_∞	$\Theta c \cdot 10^{10}$	Λ_∞	$\Theta c \cdot 10^{10}$
HCl	265,4	0,293	381,3	0,187	426	0,162	844	0,059
$LiCl$	60,7	1,28	98,85	0,723	115,1	0,601	327	0,152
$NaCl$	67,1	1,16	108,9	0,656	126,5	0,547	361	0,138
KCl	81,7	0,951	129,9	0,549	149,9	0,462	406	0,123
KOH	145,3	0,535	237,7	0,372	270,5	0,327	642	0,077
H_2SO_4	529,4	0,147	767,4	0,093	857,2	0,081	1774	0,028
$MgCl_2$	144,8	0,537	217,8	0,328	268,8	0,257	766	0,065
$BaCl_2$	146,8	0,529	241,3	0,296	279,2	0,248	786	0,063
$Ba(OH)_2$	274	0,284	456,7	0,157	520,4	0,133	1258	0,039
$MgSO_4$	153,4	0,507	226,6	0,315	274	0,253	852	0,058
$CuSO_4$	137,4	0,566	228	0,313	269	0,257	—	—
$LaCl_3$	220,2	0,353	376,5	0,190	438,3	0,158	1236	0,040
$La(NO_3)_3$	216,6	0,359	365,4	0,242	422,4	0,209	1170	0,043
$La(JO_3)_3$	158,1	0,492	282	0,253	333,8	0,207	978	0,0508
$K_4Fe(CN)_6$	391,2	0,199	646,6	0,111	694	0,100	1860	0,027
$La_2(SO_4)_3$	436,2	0,178	767,4	0,093	892,2	0,078	2730	0,018
$Ca_2[Fe(CN)_6]$	264	0,294	593,6	0,120	636	0,109	1836	0,027
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	358	0,217	609,4	0,117	652,8	0,106	1808	0,028

(in Å) in Abhängigkeit von der Konzentration in Wasser als Lösungsmittel bei der Temperatur 25° C für Elektrolyttypen verschiedener Wertigkeit wieder. (Die entsprechenden Ionenwolkenradien bei 18° C sind um weniger als 1 Proz. verschieden von denen der Tabelle I.) c ist die Elektrolytkonzentration in Mol pro Liter Lösung.

Für die irreversiblen Vorgänge, z. B. die Elektrizitätsleitung, innere Reibung, Diffusion usf., spielt noch eine zweite Eigenschaft der Ionenwolke eine erhebliche Rolle, nämlich ihre Relaxationszeit Θ, die zuerst von Debye und Falkenhagen (2) berechnet worden ist. Denkt man sich in einem bestimmten Augenblick die Zentralladung der Ionenwolke fortgenommen, so verschwindet nahezu die durch das zentrale Ion bewirkte Ordnung etwa nach der Relaxationszeit Θ. Die Theorie ergibt für Θ:

$$\Theta = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-11}}{c \Lambda_\infty} D_0 \text{ sec}. \qquad (2)$$

Hierin bedeutet Λ_∞ die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten. Θ ist von der Größenordnung $\frac{10^{-10}}{c}$ sec. Die vorstehende Tabelle II gibt die Werte von Λ_∞ und $\Theta c \cdot 10^{10}$ für einige Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen wieder[1]).

Die der Tabelle II zu entnehmenden Relaxationszeiten entsprechen Wellenlängen, die experimentell leicht zugänglich sind, und sind für die Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante von Bedeutung (siehe II B 3 und 4).

1) Der Berechnung sind die neuesten Werte von Λ_∞ zugrunde gelegt.

II. Ergebnisse der interionischen Theorie und Vergleich mit dem experimentellen Befund

A. Thermodynamische reversible Vorgänge

1. Aktivität und Verwandtes

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ionen im Zusammenhang mit dem Gibbsschen thermodynamischen Potential gestattet es unter Heranziehung der bekannten Gleichgewichtsbedingung, die dem Minimum dieses Potentials entspricht, die reversiblen thermodynamischen Eigenschaften der elektrolytischen Lösungen abzuleiten[2]). So ergibt sich für den osmotischen Koeffizienten g, der nach Bjerrum (3) das Verhältnis des gemessenen osmotischen Druckes zu seinem Idealwert bedeutet:

$$1 - g = \frac{\varkappa}{6 D_0 k T} \frac{\sum n_i e_i^2}{\sum n_i}. \qquad (3)$$

Im Kubikzentimeter der Lösung befinden sich $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$ Ionen der Ladung $e_1 \ldots e_i \ldots e_s$. Das heißt, $1 - g$ ist proportional der Quadratwurzel aus der Ionenstärke. Speziell für einfache Elektrolyte geht diese Formel über in

$$1 - g = \frac{0{,}985 \cdot 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{(\sum \nu_i z_i^2)^{3/2}}{\nu} \sqrt{c}. \qquad (4)$$

Dabei ist angenommen, daß eine Molekel in ν_1 Ionen der Wertigkeit z_1, ν_2 Ionen der Wertigkeit z_2, ... ν_i Ionen der Wertigkeit z_i usf. zerfällt. Dabei ist $\nu = \sum \nu_i$ und k bedeutet die Boltzmannsche Konstante. Dieses Gesetz enthält eine Reihe von wichtigen Aussagen, die in der Grenze für sehr verdünnte Lösungen

2) Näheres siehe in den unter (1) aufgeführten Werken.

mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels D_0 (4). Auch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckverminderung ermöglichen eine Prüfung des Grenzgesetzes des osmotischen Koeffizienten. Indessen muß betont werden, daß auf Grund dieser experimentellen Daten eine endgültige Entscheidung über den Geltungsbereich der Grenzformel bzw. die Grenzneigung nicht gefällt werden kann. Dies ermöglichen erst exakte Messungen über Löslichkeitsbeeinflussung. Diese steht wie alle thermodynamischen Erscheinungen mit dem allgemeinen Begriff der von G. N. Lewis und M. Randall (5) eingeführten Aktivität im Zusammenhang. Diese Aktivitäten hat man an Stelle der Konzentrationen in die mit dem Massenwirkungsgesetz zusammenhängenden Formeln einzuführen. Die Aktivität ist als das Produkt aus Konzentration und Aktivitätskoeffizient definiert und bis auf eine multiplikative Konstante unbestimmt, wie die thermodynamische Diskussion ergibt; d. h. die Normierung kann verschieden erfolgen.

Man normiert die Aktivitäten oft so, daß sie in der Grenze für sehr kleine Konzentrationen in die Konzentrationen übergehen, so daß in diesem Falle die Aktivitätskoeffizienten Eins werden. Die interionische Wirkung setzt die chemische Wirksamkeit eines Ions und damit die Aktivität herab. Alle Erscheinungen, die unmittelbar mit dem thermodynamischen Potential im Zusammenhang stehen, müssen es gestatten, die Aktivitäten zu bestimmen. In dieser Weise haben G. N. Lewis, Randall und ihre Schule zahlreiche Aktivitäten, z. B. aus Messung elektromotorischer Kräfte, Löslichkeitsbeeinflussung usf., ermittelt. Für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Ions der Sorte i ergibt die Debye-Hückel-Theorie[2])

$$-\log^{10} f_i = 1{,}815 \cdot \frac{10^6 z_i^2}{(D_0 T)^{3/2}} \sqrt{I} \,. \qquad (5)$$

In verdünnten Lösungen hängt hiernach der Aktivitätskoeffizient f_i eines beliebigen Ions im wesentlichen nur von der Ionenstärke der Lösung ab, ein Ergebnis, das zuerst Lewis und Randall auf empirischem Wege abgeleitet hatten. Solche Bestimmungen von Aktivitätskoeffizienten sind auch von zahlreichen anderen Forschern durchgeführt[3]). Löslichkeitsmessungen haben eine exakte Bestätigung des Grenzgesetzes für den Aktivitätskoeffizienten ergeben. Die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes bei Zusatz eines fremden Elektrolyten muß zufolge der Abnahme der chemischen Wirksamkeit der Ionen mit zunehmender gesamter ionaler Konzentration, d. h. $2I$ zunehmen. Nennen wir die Löslichkeit des schwer löslichen Salzes L_0, seine Löslichkeit in Gegenwart eines Fremdelektrolyten L, so sind die Aktivitäten des Salzes in beiden gesättigten Lösungen zufolge dem Gleichgewicht mit dem Bodenkörper einander gleich. Es gilt folglich:

$$a = L_0 f_0 = L \cdot f \,. \qquad (6)$$

Da nun der Aktivitätskoeffizient f eines Salzes sich aus den Aktivitätskoeffizienten f_i seiner Ionen gemäß der Beziehung

$$\nu \log^{10} f = \Sigma \nu_i \log^{10} f_i \qquad (7)$$

berechnen läßt, wachsen die Logarithmen der Sättigungskonzentrationen mit der Quadratwurzel aus der Ionenstärke. Brönsted und La Mer (6) vermochten dies experimentell zu bestätigen. Die untersuchten schwer löslichen Komplexsalze waren 1–1-, 1–2-, 1–3-wertig; die Zusätze der Fremdelektrolyte waren 1–1-, 1–2-, 1–3-, 2–2-wertig. Weitere Untersuchungen von La Mer, King und Mason (7) zeigen, daß die Löslichkeitsbeeinflussung des 3–3-wertigen symmetrischen Komplexsalzes

$$[Co(NH_3)_6]^{+++}[Fe(CN)_6]^{---}$$

gegenüber KNO_3-, $NaCl$-, $MgSO_4$- und K_2SO_4-Zusätzen ausgezeichnet durch das theoretische Grenzgesetz wiedergegeben wird bis zu einer Ionenstärke $I = 0{,}007$. Der hohe Wertigkeitscharakter dieses stabilen Komplexsalzes bedingt eine große Genauigkeit der Grenzneigung und ist daher für die Prüfung des Grenzgesetzes besonders gut geeignet. Anders verhalten sich dagegen unsymmetrische 3–1-wertige Komplexsalze. Wenn hier die Zusatzelektrolyte nur einwertige Anionen enthalten, findet eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem theoretischen Grenzgesetz statt. Sind jedoch die Anionen von höherer Wertigkeit, so werden erhebliche Diskrepanzen gegenüber der Theorie beobachtet selbst bei niedrigen Ionenstärken unterhalb $I = 0{,}0005$. Diese Abweichungen verlaufen proportional zu I. Die Theorie konzentrierterer Lösungen von Gronwall, La Mer und Sandved vermag diese Diskrepanz zu deuten[4]). Löslichkeitsmessungen von Neumann (8) an $AgCl$ in verschiedenen Salzlösungen entsprechen der theoretischen Grenzformel in einem Bereich $I < 0{,}01$ für gewisse Nitrate als Fremdelektrolyte. Auch hier treten bei verschiedenen unsymmetrischen Sulfaten schon bei niedrigsten Konzentrationen Abweichungen auf, die zum Teil durch die eben genannte Theorie ihre Erklärung

3) Literatur siehe unter (1).

4) Vgl. bezüglich der Theorie von Gronwall-Sandved-La Mer die kritischen Bemerkungen auf S. 185.

finden. Ausgedehnte Löslichkeitsmessungen von Baxter (9) bei 75° C zeigen befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante ist von zahlreichen Forschern in nichtwässerigen Lösungen untersucht worden[5]). Hier liegen wesentlich uneinheitlichere Ergebnisse vor. Mit sinkender Dielektrizitätskonstante steigt die elektrische interionische Energie mehr und mehr an, so daß sie mit der thermischen Energie vergleichbar wird, wodurch die Debye-Hückelsche Näherung nicht mehr zutreffen kann. Nach der Theorie sollten die Meßpunkte sich um so besser der theoretischen Grenzgeraden annähern, je höher die Dielektrizitätskonstante ist. Auch das trifft nicht immer zu, was sich in einer Reihe von Fällen zeigen läßt[6]).

Auch müßte die Theorie von Gronwall, Sandved und La Mer auf Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante erweitert werden, da hier die auftretenden Reihen schlechter konvergieren.

Zudem sind weitere experimentelle Präzisionsmessungen besonders in sehr verdünnten nichtwässerigen Lösungen dringend erforderlich, bevor weitere Schlüsse gezogen werden können. Zweifellos dürfte auch die detaillierte Struktur der Ionen für die künftige Forschung auf diesem Gebiet von Wichtigkeit werden.

Interessante Anwendungen der Aktivitätstheorie auf die Elektrolytkoagulation in Kolloiden, die mit den theoretischen Erwartungen der Ionostatik übereinstimmen, gibt Wo. Ostwald (9a).

2. Verdünnungswärme

Da zur Trennung der Ionen beim Verdünnen Arbeit aufzuwenden ist, müßte sich die Lösung abkühlen, also die Verdünnungswärme negativ sein. Dem wirkt jedoch ein Effekt entgegen, der auf der beim Verdünnen freiwerdenden Polarisationsenergie der Wassermolekeln, also der Wirkung der elektrischen Ionenfelder auf die Wassermoleküle, beruht (10, 11). Weiter ist nach Gatty (12) und Scatchard (13) noch die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen, die jedoch nur etwa 7 Proz. des zuletzt genannten Polarisationseffektes ausmacht, wenigstens bei wässerigen Lösungen. Die Debye-Hückel-Theorie liefert für die integrale Verdünnungswärme je Mol in cal bei einfachen Elektrolyten

$$-\frac{5{,}86\cdot 10^{6}}{D_0^{3/2}T^{1/2}}\left(\sum \nu_i z_i^2\right)^{1/2}\left(1+\frac{T}{D_0}\left(\frac{\partial D_0}{\partial T}\right)_p+\frac{1}{3}\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)\sqrt{c}\ \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}. \tag{8}$$

Dabei ist eine exotherme Wärmetönung[7]) als positiv gerechnet; die Verdünnungswärme ist nach diesem Grenzgesetz bei genügend verdünnten Lösungen positiv. Da der Klammerausdruck nicht genau genug bekannt ist, ist eine exakte Prüfung der Grenzformel im Augenblick nicht möglich. Die meisten und genauesten Messungen der Verdünnungswärme stammen von E. Lange und seinen Mitarbeitern (14). Diese Messungen ergeben angenäherte Proportionalität der Verdünnungswärme mit $\sqrt{c}$. Auch ist der Wertigkeitseinfluß von der nach der Theorie zu erwartenden Größe. Sogar bei 1–1wertigen Elektrolyten treten gewisse Individualitäten der integralen Verdünnungswärme auf, deren Deutung mit Hilfe der Theorie von Gronwall-La Mer-Sandved zum Teil möglich ist. Sieht man von dem Einfluß der Ausdehnung ab, so ist bei wässerigen 1–1-wertigen Elektrolyten bei 25° C nach Messungen von Drude bzw. Wyman die integrale Verdünnungswärme $457\sqrt{c}$ bzw. $513\sqrt{c}$. Die Temperaturabhängigkeit der Verdünnungswärme ist von Gulbransen und Robinson (15) an *NaCl* gemessen worden und entspricht der Theorie.

Verdünnungswärmen in nichtwässerigen Lösungsmitteln, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol usf., sind auch gemessen worden (16). Die Voraussetzungen der Debye-Hückel-Theorie scheinen nicht mehr zuzutreffen. Weitere Vorstöße in experimenteller und theoretischer Richtung sind hier sehr erwünscht.

3. Wärmekapazität

Wie in der Thermodynamik gezeigt wird, kann man die thermodynamischen Zustandsfunktionen, z. B. Energie U, Entropie, freie Energie usf., auffassen als Funktionen von Volumen, Temperatur und den Molzahlen M_i, so daß z. B. die Energie

$$U = U(V, T, M_1 \ldots M_i \ldots)$$

gesetzt werden kann. Bildet man nun das totale Differential der Energie

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{M_1,\ldots M_i,\ldots T} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, M_1,\ldots M_i,\ldots} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M_1}\right)_{V, T, M_2,\ldots M_i,\ldots} dM_1 + \cdots \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{V, T, M_1,\ldots M_{i-1}, M_{i+1},\ldots} dM_i + \cdots \tag{9}$$

5) Zahlreiche Literatur siehe unter (1).
6) Vgl. (1).
7) Kortüm rechnet die endotherme Wärmetönung positiv, was nicht üblich ist.

so erscheinen rechts die partiellen molaren inneren Energien $\frac{\partial U}{\partial M_i}$. Man spricht daher in der Thermodynamik z. B. von partieller molarer freier Entropie, partieller molarer freier Energie, von dem partiellen molaren Wärmeinhalt usf. Auch kann man das partielle molare Volumen und die partielle Molwärme in gleicher Weise definieren. Nennt man die spezifische Wärme der thermodynamischen Lösung bei konstantem Druck C_p, so ist die partielle spezifische Molwärme des i-ten Bestandteils

$$C_{pi} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial M_i}\right)_{p,\ T,\ M_1 \ldots M_{i-1}, M_{i+1} \ldots} \tag{10}$$

Hierin bedeuten ε die Einheitsladung $4{,}803 \cdot 10^{-10}$ e.s.e., N_L die Loschmidtsche Zahl pro Mol $6{,}022 \cdot 10^{23}\ g^{-1}$.

Der Absolutwert der Konstante B ist sehr unsicher. Man findet experimentell (17) auch bei 1–1-wertigen Elektrolyten, die bisher untersucht wurden, starke individuelle Unterschiede entgegen der Theorie.

Die Absolutwerte C_{pE} und das durch Extrapolation gewonnene $C_{pE\infty}$ sind in genügend verdünnten Lösungen negativ, was auf eine Verminderung des Wärmeinhalts der Lösung hinausläuft. Es sind indessen noch Messungen im Gebiete verdünnter Lösungen durchzuführen, wo wahrscheinlich die Individualitäten immer mehr und mehr zurückgehen dürften.

4. Molvolumen

Bilden M_0 Mol Lösungsmittel und M_E Mol Elektrolyt das Volumen

$$V = M_0 \left(\frac{\partial V}{\partial M_0}\right)_{p,\ T,\ M} + M_E \left(\frac{\partial V}{\partial M_E}\right)_{p,\ T,\ M_0}$$

so heißt $\left(\frac{\partial V}{\partial M_E}\right)_{p,\ T,\ M_0}$ das partielle molare Volumen des Elektrolyten. Für das relative partielle Molvolumen eines einheitlichen Elektrolyten ergibt die Theorie[8])

$$\left(\frac{\partial V}{\partial M_E}\right) - \left(\frac{\partial V}{\partial M_E}\right)_\infty = -\frac{RT}{2} \sum \nu_i l_u f_i \cdot \frac{3}{D_0} \left(\frac{\partial D_0}{\partial p}\right)_T, \tag{13}$$

8) Literatur siehe in den unter (1) genannten Werken. Betreffs gewisser Schwierigkeiten der Theorie siehe die Arbeit von G. W. Stewart (20a). Die ursprünglich von Redlich und Rosenfeld angegebene Formel für das relative partielle Molvolumen enthält noch einen Kompressibilitätsterm $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Nach der Formel (13) von Sauter (17a) muß dieser Term, der für wässerige Lösungen rund 55 Proz. ausmacht, fortfallen.

Im Sinne dieser Definition kann man nun auch von der spezifischen partiellen Molwärme oder, wie man auch sagt, von der partiellen molaren Wärmekapazität C_{pE} eines Elektrolyten sprechen. Mittels bekannter thermodynamischer Beziehungen folgt für die relative molare Wärmekapazität

$$C_{pE} - C_{pE\infty} = B\sqrt{c}\,. \tag{11}$$

Hierin bedeutet $C_{pE\infty}$ die partielle molare Wärmekapazität des Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung und B den Ausdruck:

$$B = \frac{3}{4}\left(\frac{\pi N_L}{1000\,k}\right)^{1/2} \frac{N_L \varepsilon^3}{(D_0 T)^{3/2}} (\Sigma\, \nu_i z_i^2)^{1/2} \left[1 + 2\frac{T}{D_0}\frac{\partial D_0}{\partial T} + 5\left(\frac{T}{D_0}\frac{\partial D_0}{\partial T}\right)^2 - 2\frac{T^2}{D_0}\frac{\partial^2 D_0}{\partial T^2}\right] \tag{12}$$

d. h. eine Quadratwurzelabhängigkeit von der molaren Konzentration c. R ist die universelle Gaskonstante. Man kann aber auch molare Eigenschaften eines Stoffes vermöge der scheinbaren molaren Eigenschaften definieren. Ist G_1 irgendeine Eigenschaft einer bestimmten Menge des reinen Lösungsmittels und wird diese Eigenschaft durch Hineingeben von M_E Molen löslicher Substanz geändert in G, so nennt man

$$\Phi(G_E) = \frac{G - G_1}{M_E} \tag{14}$$

die scheinbare molare Eigenschaft des gelösten Stoffes. Diese Bezeichnung kann man auf irgendeine extensive Größe z. B. das Volumen V, anwenden. Kennt man nun die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Eigenschaft, so kann man den Verlauf der entsprechenden partiellen molaren Eigenschaft berechnen. Denn aus der Gleichung für Φ folgt

$$G = M_E \Phi(G_E) + G_1\,, \tag{15}$$

d. h. die partielle molare Eigenschaft wird

$$\frac{\partial G}{\partial M_E} = \Phi(G_E) + M_E \frac{\partial \Phi}{\partial M_E}\,. \tag{16}$$

Daraus folgt, daß nach der Theorie auch das scheinbare molare Volumen $\Phi(V)$ ein Wurzelgesetz erfüllt, wenn die partielle molare Größe ein solches Wurzelgesetz zeigt. D. O. Masson (18) und Geffcken (19) fanden schon vor der Theorie eine bis zu sehr hohen Konzentrationen gültige Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren molaren Volumens: Sie finden jedoch für Elektrolyte desselben Typus individuell merklich verschiedene Neigungen der Geraden. Eine Verfeinerung der Dichtemessungen (20) ergab ferner, daß die theoretische Grenzneigung erst bei viel geringerer Konzentration als nach Masson und Geffcken erreicht wird und größer ausfällt als

nach Masson und Geffcken. Neuere sorgfältige Messungen von Prang (20b) sprechen für die Richtigkeit der Formel von Sauter (17a).

5. Kompressibilität

Aus der freien Energie läßt sich leicht zeigen, daß auch die partielle molare Kompressibilität und damit auch die scheinbare molare Kompressibilität des Elektrolyten ein Quadratwurzelgesetz bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit aufweisen (21). Die Konstante des Wurzelgesetzes enthält außer D_0, T, $\left(\frac{\partial D_0}{\partial p}\right)_T$ und dem Wertigkeitsfaktor $\Sigma \nu_i z_i^2$ noch die isotherme Kompressibilität β, $\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 D_0}{\partial p^2}\right)_T$, ist demnach unsicher, da diese Größen z. T. experimentell nicht genau genug bekannt sind. Wie Falkenhagen und Bachem (22) gezeigt haben, zeigt die isotherme Kompressibilität β eines Elektrolyten das Gesetz

$$\beta = \beta_1 + A'c + B'c^{3/2}, \qquad (17)$$

worin β_1 die Kompressibilität des reinen Lösungsmittels bedeuten. Mit Hilfe einer neuen in der Kölner Abteilung des Verfassers entwickelten optischen Präzisionsmethode mittels Ultraschallwellen[9]) konnten Falkenhagen und Bachem die Messungen um eine Zehnerpotenz nach verdünnteren Lösungen hin erweitern; dabei ergaben Salze höheren Wertigkeitstyps in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie ein Anwachsen der Neigungen bezüglich der linearen Gesetzmäßigkeit der scheinbaren molaren Kompressibilität. Jedoch werden auch in diesem Falle gewisse Individualitäten der Neigungen beobachtet, die, wie Falkenhagen und Lantzsch in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit zeigen konnten, z. T. mittels der Theorie von Gronwall, Sandved und La Mer gedeutet werden können (23). Die Ausdehnung der Messungen auf noch kleinere Konzentrationen ist mit Rücksicht auf eine weitergehende Prüfung der Theorie erwünscht.

6. Oberflächenspannung

Auflösen von Salzen erhöht die Oberflächenspannung des Wassers. Es tritt eine Verarmung an gelöster Substanz an der Oberfläche ein. Die Ionen werden also in einem Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante von der Grenzfläche gegen Luft abgestoßen. C. Wagner (24) hat zuerst die durch starke Elektrolyte bewirkte Erhöhung der Oberflächenspannung als eine Wirkung der elektrostatischen Spiegelkraft der Grenzfläche erkannt; er berechnet nach der Debyeschen Theorie die potentielle Energie eines Ions als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche und hieraus die pro cm² adsorbierte Menge der Ionen. Nach dem Gibbsschen Theorem ergibt sich hieraus die Oberflächenspannungserhöhung $\Delta\sigma$. S. Oka (25) sowie L. Onsager und Samaras (26) haben später Rechnungen durchgeführt; ihre Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen von Wagner überein und ergeben das für binäre Elektrolyte gültige Grenzgesetz

$$\Delta\sigma = -\frac{N_L z^2 \varepsilon^2}{2 D_0} \frac{c}{1000} \{l_n(\varkappa q_0) - 0{,}34557\}, \qquad (18)$$

q_0 bedeutet hierin $\frac{z^2\varepsilon^2}{2 D_0 k T}$.

Speziell für Wasser als Lösungsmittel folgt für 1-1wertige Elektrolyte bei 20° C

$$\Delta\sigma = 0{,}989\, c \log^{10} \frac{1{,}493}{c}. \qquad (19$$

Sehr genaue Messungen von Jones und Ray (27) ergaben das unerwartete Ergebnis, daß die Oberflächenspannung des Wassers in sehr verdünnten Lösungen für $c < 0{,}006$ durch Salzzusatz zunächst erniedrigt wird, so daß Salze hier kapillaraktiv sind; erst bei höheren Konzentrationen überwiegt die elektrostatische Spiegelkraft im Sinne von Wagner. Dole (28) gelang in Anlehnung an Vorstellungen von Frumkin (29) eine Theorie dieser Erscheinung. Hiernach sind die Adsorptionskräfte der ersten Oberflächenschicht wichtiger als die elektrostatischen Spiegelkräfte der Grenzfläche. Die Orientierung der Wassermoleküle in der Oberfläche soll diese Adsorptionskräfte hervorrufen, wobei nur negative Ionen in der Oberfläche adsorbiert werden, und zwar an einer begrenzten Zahl von Punkten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich an ihnen die Dipolmolekeln des Wassers mit ihrem positiven Ende nach unten anordnen. Erst nach Besetzung aller Adsorptionspunkte der Oberfläche kommt die elektrostatische Spiegelkraft zur Wirkung und führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung.

B. Irreversible Vorgänge

1 Leitfähigkeit im stationären Fall

Legt man ein konstantes elektrisches Feld an die Elektrolytlösung an, so wandern die Ionen durch die Lösung und bewirken so einen Konvektionsstrom, der bei nicht zu starken Feldern proportional der Feldstärke ist (Ohmsches Gesetz). Bewegt sich ein Ion durch die Lösung hindurch, so muß die elektrische Dichte der Ionenwolke vor dem bewegten Ion, also an einer Stelle, nach der es sich hinbewegt, zunehmen, für

9) Näheres siehe in dem in dieser Zeitschrift erscheinenden Ultraschallbericht des Verfassers.

einen Punkt hinter dem Ion muß die Elektrizitätsdichte abnehmen. Die Dichte vor dem Ion wird daher etwas kleiner sein als ihrem Gleichgewichtswert entsprechen würde; hinter dem Ion wird die Ladungsdichte noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert abgesunken sein. Infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenwolke, die ein dauerndes Nachhinken ihrer Ausbildung zur Folge hat, überlagert sich über die ursprünglich zentralsymmetrische Ionenwolkendichte eine unsymmetrische Ladungsverteilung, die eine Bremswirkung und damit eine Ionenbeweglichkeitsverringerung zur Folge hat. Dieser bremsenden Relaxationskraft gesellt sich eine bremsende elektrophoretische Kraft hinzu, die auf einer Vermehrung der Reibungskraft zufolge des Mitschleppens des das Zentralion umgebenden Lösungsmittels (d. h. der Solvathülle) in entgegengesetztem Sinne beruht. Relaxationskraft und elektrophoretische Kraft verlaufen proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration und bewirken eine Abnahme der molaren Leitfähigkeit Λ entsprechend dem Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetz. Nach Debye-Hückel-Onsager (30) ergibt die Theorie für die molare Leitfähigkeit Λ (in praktischen Einheiten in $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^2}$)

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \Lambda_{I0} - \Lambda_{II} \,. \tag{20}$$

Λ_∞ ist die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, $-\Lambda_{I0}$ bzw. $-\Lambda_{II}$ sind die Leitfähigkeitsdefekte zufolge der Relaxationskraft bzw. der elektrophoretischen Kraft. Dabei gilt:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_{I0} &= \frac{0{,}9909\cdot 10^6}{(D_0 T)^{3/2}}\,\frac{2q}{1+\sqrt{q}}\,|z_1 z_2|\,\Lambda_\infty \sqrt{(\nu_1 z_1^2+\nu_2 z_2^2)\,c} \\ \Lambda_{II} &= \frac{29{,}13}{(D_0 T)^{1/2}\eta_0}\,(\nu_1 z_1^2+\nu_2 z_2^2)^3 \sqrt{c} \\ q &= \frac{|z_1 z_2|}{|z_1|+|z_2|}\,\frac{l_{1\infty}+l_{2\infty}}{|z_2|\,l_{1\infty}+|z_1|\,l_{2\infty}} \end{aligned}\right| \tag{21}$$

η_0 ist der Koeffizient der inneren Reibung des Lösungsmittels, $l_{1\infty}$ und $l_{2\infty}$ sind die Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung.

Folgenden Tabellen IV und V kann man die Werte Λ_{I0} bzw. Λ_{II} für jeden beliebigen wässerigen einfachen Elektrolyten entnehmen, wenn man q und Λ_∞ kennt; als Temperaturen sind 0° C, 18° C, 25° C und 100° C gewählt worden. Diesen Tabellen liegen die genauesten Werte von D_0 bzw. η_0 zugrunde entsprechend der folgenden Tabelle III.

Tabelle III

	0° C	18° C	25° C	100° C
D_0	87,91	80,82	78,25	56,23
η_0	0,01792	0,01056	0,00894	0,00284

Tabelle IV

Werte von $\dfrac{1+\sqrt{q}}{2q}\dfrac{\Lambda_{I0}}{\sqrt{c}}$ bei verschiedenen Temperaturen und Elektrolyttypen

Art des Elektrolyten	0° C	18° C	25° C	100° C
1–1 wertig	0,3767	0,3883	0,3886	0,4611
1–2 „	1,395	1,345	1,346	1,597
2–2 „	3,014	3,106	3,108	3,689
1–3 „	2,768	2,853	2,855	3,389
1–4 „	4,765	4,912	4,915	5,833
2–3 „	8,753	9,023	9,029	10,72
2–4 „	10,44	10,76	10,77	12,78

Tabelle V

Werte von $\dfrac{\Lambda_{II}}{\sqrt{c}}$ bei verschiedenen Temperaturen und Elektrolyttypen

Art des Elektrolyten	0° C	18° C	25° C	100° C
1–1 wertig	29,69	50,9	60,39	200,4
1–2 „	154,2	264,3	313,0	1041
2–2 „	237,4	406,9	482,7	1602
1–3 „	436,1	747,6	886,9	2944
1–4 „	938,3	1609	1908	6334
2–3 „	1725	2957	3508	11640
2–4 „	1234	2114	2508	8326

Die folgende Tabelle VI gibt eine Übersicht über die q, $\dfrac{\Lambda_{I0}}{\sqrt{c}}$ und $\dfrac{\Lambda_{II}}{\sqrt{c}}$ für diejenigen Elektrolyte, deren Relaxationszeiten in Tabelle II angegeben worden sind.

In vielen Fällen[10]) stimmt der experimentelle Befund sehr gut mit dem Onsagerschen Grenzgesetz (bei allen 1–1- und 1–2-wertigen wässerigen Salzen). Neuere Präzisionsmessungen von MacInnes und seinen Mitarbeitern (30a) mit einer Genauigkeit von 0,02 Proz. genügen dem Onsagerschen Grenzgesetz für 1–1-wertige Salze innerhalb der Meßgenauigkeit von $c = 0{,}00003$ bis $c = 0{,}001$. Auch Messungen an 1–2-wertigen Salzen (31) sowie das 3–1-wertige $LaCl_3$ (32) be-

10) Ausführliche Diskussion siehe in den unter (1) aufgeführten Werken.

Tabelle VI

Lösungsmittel Wasser

Elektrolyt	0° C			18° C			25° C			100° C		
	q	$\Lambda_{I0}/\sqrt{c}$	$\Lambda_{II}/\sqrt{c}$	q	$\Lambda_{I0}/\sqrt{c}$	$\Lambda_{II}/\sqrt{c}$	q	$\Lambda_{I0}/\sqrt{c}$	$\Lambda_{II}/\sqrt{c}$	q	$\Lambda_{I0}/\sqrt{c}$	$\Lambda_{II}/\sqrt{c}$
HCl	0,5	58,6	29,7	0,5	86,7	50,9	0,5	97	60,4	0,5	228	200
$LiCl$	0,5	13,4	29,7	0,5	22,5	50,9	0,5	26,2	60,4	0,5	88,3	200
$NaCl$	0,5	14,8	29,7	0,5	24,8	50,9	0,5	28,8	60,4	0,5	97,5	200
KCl	0,5	18,0	29,7	0,5	29,6	50,9	0,5	34,1	60,4	0,5	110	200
KOH	0,5	32,1	29,7	0,5	54,1	50,9	0,5	61,6	60,4	0,5	173	200
H_2SO_4	0,361	312	154	0,366	471	264	0,367	528	314	0,390	1359	1041
$MgCl_2$	0,424	97,1	154	0,417	149	264	0,425	186	314	0,428	634	1041
$BaCl_2$	0,426	98,8	154	0,430	169	264	0,431	196	314	0,432	655	1041
$Ba(OH)_2$	0,377	167	154	0,370	288	264	0,379	329	314	0,389	963	1041
$MgSO_4$	0,5	271	237	0,5	412	407	0,5	499	483	0,5	1841	1602
$CuSO_4$	0,5	243	237	0,5	415	407	0,5	490	483	—	—	1602
$LaCl_3$	0,352	270	436	0,365	489	748	0,367	572	887	0,369	1922	2944
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0,405	398	436	—	—	748	0,411	796	887	—	—	2944
$La(NO_3)_3$	0,355	267	436	0,370	480	748	0,373	559	887	0,379	1860	2944
$La(JO_3)_3$	0,420	223	436	0,431	419	748	0,430	554	887	0,422	1694	2944
$K_4Fe(CN)_6$	0,358	835	938	0,367	1451	1609	0,352	1508	1908	0,356	4842	6334
$La_2(SO_4)_3$	0,469	2142	1725	0,473	3881	2957	0,474	4524	3508	0,468	16270	11640
$Ca_2[Fe(CN)_6]$	0,495	1602	1233	0,498	3728	2114	0,486	3924	2508	0,474	13170	8326
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	0,491	2158	1233	0,491	3784	2114	0,481	3990	2508	0,477	13040	8326
$Ce_2(SO_4)_3$	—	—	1725	—	—	2957	0,472	2214	3508	—	—	11640
$Pr_2(SO_4)_3$	—	—	1725	—	—	2957	0,471	2185	3508	—	—	11640

stätigen Onsagers Theorie. Im Falle der Salze von höherem Valenztyp liegen im Gebiete verdünnter wässeriger Lösungen noch nicht genügend Meßwerte vor, um die Theorie prüfen zu können; es führt dann die Extrapolation der gefundenen Geraden auf $\sqrt{c} = o$ zu einem falschen zu hohen Λ_∞ Wert; es überlagert sich in diesem Fall ein dem Massenwirkungsgesetz folgendes Gleichgewicht, so daß assoziierte Ionenpaare ausfallen für die Leitfähigkeit wie in der Arrheniusschen Theorie schwacher Elektrolyte[11]). Auch bei 1–1-wertigen Elektrolyten z. B. HJO_3, $TlCl$ usw. sind solche Wendetangenten in der Leitfähigkeitskurve beobachtet worden, die auf einen Rückgang der Dissoziation im Sinne einer Ionenassoziation schließen lassen bereits in sehr verdünnten Lösungen. Auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird von der Onsagerschen Theorie, wo sie bei normalen Temperaturen und Drucken erfüllt ist, richtig wiedergegeben (32a). Die Messungen der Druckabhängigkeit sind vorerst bei zu hohen Konzentrationen durchgeführt, so daß ein Vergleich mit der Theorie noch aussteht. Auch in nicht wässerigen Lösungsmitteln, z. B. Methylalkohol, Cyanwasserstoff und Hydrazin, ist die Theorie bei 1–1-wertigen Salzen in vielen Fällen gut erfüllt. Nach Ebert (33) darf man versuchsweise festsetzen, daß der Ausdruck $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda_\infty} < 0{,}03$ sein muß, damit man sich noch im Gebiete genügend verdünnter Lösungen befindet. Hieraus ergibt[11a]) sich die entsprechende Konzentrationsgrenze. Es scheint nach Ulich (33a), als ob zwei Gruppen von Lösungsmitteln zu unterscheiden sind: Die wasserähnlichen Lösungsmittel wie z. B. Alkohol, wasserfreier Cyanwasserstoff, Hydrazin, NH_3, Formamid haben nivellierenden Einfluß; die Dielektrizitätskonstante ist hier von determinierender Bedeutung. Demgegenüber liegen in differentiierenden Lösungsmitteln wie z. B. Anilin, Dichloräthylen, Tetrachloräthan, Chlorbenzol die Verhältnisse sehr spezifisch; hier läßt sich der Einfluß auf die Ionenbeweglichkeiten nicht mit Dielektrizitätskonstante und Viskosität des reinen Lösungsmittels allein, sondern auch durch chemische Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen und Lösungsmittelmolekülen verstehen, wobei letztere sogar in sehr verdünnten Lösungen überwiegen können; auch spielen Gleichgewichte im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zwischen Ionen (auch Komplexionen) und undissoziierten Molekeln eine Rolle. Die Verhältnisse liegen oft sehr verwickelt. Naturgemäß vermag die Debye-Onsager-Theorie allein diesem mannigfaltigen Erscheinungskomplex nicht gerecht zu werden[12]). Eine Erweiterung der Theorie im Sinne von Gronwall, Sandved auf die Leitfähigkeits-

11) Vgl. III.

11a) Näheres siehe in der Monographie von Kortüm, l. c., S. 182ff.

12) Siehe auch die unter (1) aufgeführten Werke sowie (95).

erscheinung ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

In einer systematischen Studie wertet J. Lange (33b) die in der Literatur vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln an 560 starken Elektrolyten neu aus. Nach Lange gilt die einheitliche Beziehung für die Äquivalentleitfähigkeit Λ

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} &= 1 - a'\sqrt{c} - b'c \\ b' &= -\frac{3 \cdot 10^8}{(D_0 T)^2} + \zeta\left[(z_1 z_2)^2 - 1\right] \end{aligned}\right| \qquad (22)$$

(ζ ist eine vom Lösungsmittel abhängige Konstante und z. B. für Wasser 0,19)

ziemlich gut. Eine Theorie hierfür besteht noch nicht. Es scheint nach Lange das Leitfähigkeitsverhalten der betreffenden Elektrolyte allein durch elektrostatische Kräfte bedingt zu sein. Streuungen der b'-Koeffizienten sind auf Assoziationen entgegengesetzter Ladungen oder Polymerisationen gleich geladener Ionen zurückzuführen. Es würde zu weit führen, im einzelnen auf die interessante Arbeit von Lange einzugehen. a' entspricht Onsagers Theorie.

Onsager und Fuoss (34) haben die Leitfähigkeitstheorie auf Mischungen von mehreren Elektrolyten in einem bestimmten Lösungsmittel ausgedehnt. Die gewonnenen Formeln für die Ionenäquivalentleitfähigkeiten sind zu kompliziert, um hier wiedergegeben zu werden. Die von Onsager und Fuoss abgeleitete Beziehung für die Ionenäquivalentfähigkeit unterscheidet sich von der für einfache Elektrolyte gültigen Beziehung durch folgendes: Die Rolle der Konzentration c übernimmt die Ionenstärke I; die Relaxationskraft auf ein bestimmtes Ion ist von den Beweglichkeiten, Wertigkeiten und Konzentrationsverhältnissen aller vorhandenen Ionen abhängig; die elektrophoretische Kraft hingegen ist unabhängig von der Art der die Ionenatmosphäre zusammensetzenden Ionen. Ein interessanter von Bray und Hunt (35) an Mischungen der Elektrolyte *KCl* und *HCl* gefundener Effekt findet so eine einfache Deutung: Die Ionenäquivalentleitfähigkeit des *Cl*-Ions in z. B. 0,01-*n HCl* ist dieselbe wie in 0,01-*n KCl* und daher unabhängig von der Gegenwart des anderen Ions, ändert sich daher in Mischlösungen konstanter Ionenstärke nicht. Dagegen erfährt das raschbewegliche H^+-Ion in einer *HCl-KCl*-Mischung konstanter Ionenstärke eine größere Beweglichkeitsverminderung als die gewöhnliche in einem einfachen Elektrolyten derselben Ionenstärke, während das langsamer wandernde K^+-Ion eine Beschleunigung erfährt gegenüber seinem Verhalten in einer einfachen Lösung gleicher Ionenstärke; das Cl^--Ion behält seine ursprüngliche Geschwindigkeit bei.

Dies haben Bennewitz, Wagner und Küchler (36) bereits zuerst theoretisch erklärt. Eine anschauliche Deutung auf Grund des Bildes der Ionenwolke läßt sich auch geben (37). Neuere Messungen (38) finden ebenfalls durch die Theorie von Onsager und Fuoss ihre Deutung. Untersuchungen der Leitfähigkeiten von Elektrolyten in D_2O existieren auch (37a) und ergeben geringe Änderungen gegenüber H_2O.

2. Überführungszahlen

Die spezifische Leitfähigkeit λ, die Ionenbeweglichkeiten l_i und die Ionenäquivalentkonzentrationen c_i^* sind miteinander vermöge der Beziehung

$$1000\,\lambda = \sum c_i^* l_i \text{ (in Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{)} \qquad (23)$$

verknüpft. Jede Ionensorte liefert hiernach einen bestimmten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit. Dieser ist proportional der Überführungszahl n_i, die gemäß

$$n_i = \frac{c_i^* l_i}{\sum c_i^* l_i} \qquad (24)$$

definiert ist. Es ist also $\Sigma n_i = 1$.

Die Onsager-Theorie liefert für l_i das Gesetz

$$l_i = l_{i\infty} - \alpha\sqrt{c}\,. \qquad (25)$$

Damit ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen. Eine Prüfung der Theorie der Überführungszahlen ist von verschiedener Seite vorgenommen (39). Die Messungen befinden sich in Übereinstimmung mit der Theorie bezüglich der Grenzneigungen der Überführungszahlen. Selbst für Elektrolyte höheren Wertigkeitstyps besteht qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

3. Hochfrequenzleitfähigkeit

Schwingen die Ionen in einem elektrischen Wechselfeld der Kreisfrequenz ω hin und her, so steigt die molare Leitfähigkeit mit wachsender Frequenz dann an, wenn die Zeitdauer einer Schwingung vergleichbar wird mit der Relaxationszeit Θ der Ionenwolke, da sich dann die in B_1 betonte dissymmetrische Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion nicht mehr voll ausbilden kann. Bei sehr hohen Frequenzen ω, die sehr groß sind gegenüber $\frac{1}{\Theta}$, kommt die Relaxationskraft

in Fortfall. Da nun Θ in Wasser etwa $\frac{10^{-10}}{c}$ sec ist, wird man dieses Ansteigen der Leitfähigkeit für $c = 0{,}001$ bei einer Schwingungszeit von 10^{-7} sec, d. h. bei elektrischen Wellen von 30 m erwarten. Die molare Leitfähigkeit bei der Kreisfrequenz ω wird nach der theoretischen Vorhersage von Debye und Falkenhagen (40)

$$\Lambda_\omega = \Lambda_\infty - \Lambda_{1\omega} - \Lambda_{II} \,. \qquad (26)$$

Hierin ist

$$\Lambda_{1\omega} = \Lambda_{10}\chi(\omega\Theta, q) \,, \qquad (27)$$

worin χ gegeben ist vermöge

$$\left.\begin{aligned} \chi &= \frac{1+\sqrt{q}}{\sqrt{q}\left[\left(1-\frac{1}{q}\right)^2+\omega^2\Theta^2\right]}\left\{\left(1-\frac{1}{q}\right)\left(\bar{R}-\frac{1}{\sqrt{q}}\right)+\omega\Theta\bar{Q}\right\} \\ \bar{R} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}+1\right\}^{1/2} \\ \bar{Q} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}-1\right\}^{1/2} \end{aligned}\right| \qquad (28)$$

$\Lambda_{1\omega}$ entspricht der Relaxationskraft bei der Frequenz ω. Die Funktion χ ist tabelliert (40). Bei Kenntnis von χ übersieht man leicht den Einfluß der Wertigkeit, der Konzentration, der Ionenbeweglichkeit, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante auf den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit. Der theoretisch vorausgesagte Dispersionseffekt der Leitfähigkeit wurde von zahlreichen Forschern quantitativ bestätigt[13]). Wir geben hier nur eine kleine Tabelle zur Illustration der experimentell von Williams und Arnold (41) beobachteten $\Lambda_{1\omega}$-Werte und der sich nach der Theorie ergebenden an einigen Elektrolyten bei verschiedenen Wellenlängen wieder. Es sind auch die nach der früheren Tabelle VI sich ergebenden Quotienten $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$ mit aufgeführt.

Auch der Temperatureinfluß auf die Hochfrequenzleitfähigkeit stimmt innerhalb der Meßfehler mit der theoretischen Voraussage (42) überein. Eine systematische Studie des Einflusses der Dielektrizitätskonstante existiert noch nicht; einzelne Messungen stammen von Gärtner (43), Harada (44) und Schmacks (45). Die Hochfrequenzleitfähigkeit steigt hier gegenüber wässerigen Lösungen stark an.

Die Voraussage des Verfassers (46), daß schwache Elektrolyte einen Dispersionseffekt entsprechend der in ihnen vorhandenen Ionen aufweisen, ist von Whitmore (47) bestätigt. Ein interessantes Beispiel stammt von van der Hammen (48); er mißt eine wässerige Lösung von Triäthyldiaminkobaltiferricyanid bei einer Welle von 8 m und findet eine stärkere Leitfähigkeitszunahme gegen Niederfrequenz, als nach der Theorie folgen würde. Van der Hammen deutet diesen Überschuß als Dipolabsorption durch assoziierte Ionenpaare. Whitmore hatte bei $ZnCl_2$ und ZnJ_2 in Azeton solche Dipolabsorption auch festgestellt.

Tabelle VII

$t = 25°$ C Lösungsmittel H_2O

Elektrolyt	$c \cdot 10^3$	Λ_∞		Wellenlänge 170 m $\Lambda_{1\omega}$	170 m $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$	100 m $\Lambda_{1\omega}$	100 m $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$	50 m $\Lambda_{1\omega}$	50 m $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$	15 m $\Lambda_{1\omega}$	15 m $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$
$BaCl_2$	0,561	282,1	exp.	4,51	0,96	4,53	0,96	3,98	0,85	3,01	0,64
			theor.	4,62	0,98	4,48	0,95	4,09	0,87	2,95	0,63
$MgSO_4$	0,644	267	exp.	—	—	11,9	0,97	10,4	0,85	7,5	0,61
			theor.	12,12	0,98	11,8	0,96	10,8	0,88	7,8	0,63
$Ce_2(SO_4)_3$	0,366	953,9	exp.	92,8	0,99	92,4	0,99	90,0	0,96	74,6	0,80
			theor.	93,0	0,99	92,3	0,99	89,4	0,95	73,6	0,79
$Pr_2(SO_4)_3$	0,366	945,5	exp.	—	—	91,0	0,98	88,6	0,96	72,2	0,78
			theor.	92,1	0,996	91,4	0,99	88,5	0,96	72,7	0,79
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0,253	540	exp.	11,8	0,97	11,7	0,96	—	—	5,2	0,42
			theor.	11,9	0,98	11,5	0,94	10,3	0,85	7,3	0,60

13) Alles Nähere in den unter (1) genannten Werken.

Eine Untersuchung dieser Frequenzabhängigkeit wäre sehr erwünscht.

Auch kolloidale Elektrolytlösungen zeigen nach G. Schmid und Mitarbeitern (49) einen starken Anstieg der Hochfrequenzleitfähigkeit mit wachsender Frequenz, der somit als Wirkung interionischer Kräfte gedeutet werden kann.

Die Theorie der Hochfrequenzleitfähigkeit gilt nur im Bereiche schwacher Feldstärken, solange das Ohmsche Gesetz erfüllt ist. Falkenhagen und Mitarbeiter (50) haben neuerdings die Rechnung auch auf den Fall hoher Feldstärken ausgedehnt. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit bei relativ schwachen Feldern mit der Feldstärke und der Frequenz zunimmt, bei höheren Feldstärken aber nur noch mit der Feldstärke steigt, während die Erhöhung der Frequenz wieder eine Abnahme von Λ bewirkt. Experimentelle Prüfungen dieser Rechnungen liegen noch nicht vor.

4. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

Mit der Dispersion der Leitfähigkeit ist gleichzeitig eine solche der Dielektrizitätskonstante verknüpft (51). Daß eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante auftreten muß, sieht man anschaulich in folgender Weise: Bei plötzlicher Verschiebung des Zentralions bleibt dessen Ionenwolke zufolge der Relaxationszeit noch um den ursprünglichen Mittelpunkt zentriert; es tritt also eine quasielastische Verknüpfung zufolge der elektrostatischen Bindung auf, die einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante äquivalent ist. Die Theorie ergibt für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß das Grenzgesetz:

$$D_\omega - D_0 = \frac{1{,}97 \cdot 10^6 z_1 z_2 \sqrt{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}\sqrt{q}}{T\sqrt{D_0 T}\,\omega\Theta\left[\left(1-\frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2\Theta^2\right]}\left[\bar{Q}\left(1-\frac{1}{q}\right) - \omega\Theta\left(\bar{R}-\frac{1}{\sqrt{q}}\right)\right]\sqrt{c}\,. \tag{29}$$

Für den stationären Fall, also $\omega = 0$, geht dieses Gesetz über in

$$D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1{,}97 \cdot 10^6 \,|z_1 z_2|\sqrt{(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)}\sqrt{q}\,c}{2\,T\sqrt{D_0 T}\left(1+\frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2}\,. \tag{30}$$

Der Dispersionseffekt der Dielektrizitätskonstante ist von mehreren Forschern[14]) im Sinne der theoretischen Vorhersage an zahllosen starken Elektrolyten experimentell bestätigt worden. Eine systematische Studie der Temperaturabhängigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels fehlt. Ebenfalls sind schwache Elektrolyte noch nicht untersucht worden, die einen Dispersionseffekt entsprechend der in ihnen vorhandenen Ionenzahl aufweisen dürften. Die Ausdehnung der Theorie auf hohe Feldstärken stammt von Falkenhagen und Mitarbeitern (52).

5. Spannungseffekt der Leitfähigkeit

M. Wien (53) beobachtete, daß die elektrische Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten bei sehr hohen Feldstärken von der Größenordnung 10^4 bis 10^5 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ nicht mehr konstant ist, vielmehr mit wachsendem Feld monoton ansteigt. Dieser Effekt läßt sich leicht mit Hilfe des Bildes von der Ionenwolke anschaulich deuten: Für ein K^+-Ion beträgt die Relaxationszeit Θ in einer 0,01 molaren wässerigen Lösung von KCl bei 18° C nach Gleichung (1) $0{,}553 \cdot 10^{-8}$ sec. Bei einer Feldstärke von 100 000 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt die Geschwindigkeit des K^+-Ions etwa 68 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$; d. h. das Ion legt während Θ die Strecke $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm, d. h. nach Tabelle I etwa den Radius der Ionenwolke zurück. Das bedeutet, daß sich die Ionenwolke praktisch kaum mehr ausbilden kann; es werden Relaxationskraft und elektrophoretische Kraft geringer; die Leitfähigkeit muß ansteigen im Sinne von Wien. Der Wien-Effekt hängt von der Wertigkeit, der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante usw. ab. Falkenhagen (54) konnte für spezielle Fälle die Wiensche Kurve in ihrer gesamten Erstreckung deuten und wies gleichzeitig auf die engen Beziehungen zwischen dem Spannungseffekt und dem Dispersionseffekt hin. Für kleine Feldstärken haben G. Joos und M. Blumentritt (55) den Beginn der Leitfähigkeit durch sukzessive Näherung theoretisch

14) Literatur siehe unter (1).

berechnet. Wilson (56) hat die Rechnung für binäre Elektrolyte exakt durchgeführt und erhält quantitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund wenigstens für nicht zu hohe Feldstärken (vgl. Fig. 1).

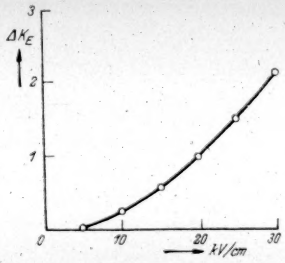


Fig. 1.

Diese Figur bezieht sich auf den wässerigen Elektrolyt $MgSO_4$ bei 18° C. Die Konzentration beträgt $c = 0{,}000185$. Als Ordinate ist die für den Wien-Effekt charakteristische Größe

$$\Delta K_E = 100\,\frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_E}$$

aufgetragen. Λ_E bedeutet die Äquivalentleitfähigkeit bei der Feldstärke E, $\Lambda_{E=0}$ ist die Äquivalentleitfähigkeit beim Feld Null. Abszisse ist die elektrische Feldstärke in $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$. Die ausgezogene Kurve entspricht Wilsons Theorie, die Kreise sind die experimentellen Meßpunkte nach M. Wien. Ein ausführlicher Vergleich mit dem Experiment steht noch aus. Es ergeben sich in Anlehnung an den Wien-Effekt eine Reihe von Spezialuntersuchungen (z. B. Temperatureffekt, Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels), die der Bearbeitung wert erscheinen.

Gewisse kolloidale Elektrolyte sind neuerdings hinsichtlich des Wien-Effektes von Malsch und Hartley (57) untersucht worden; bei sehr großen Verdünnungen (unter 0,001-mol) ist der Effekt von derselben Größenordnung wie bei normalen Elektrolyten. Mit wachsender Konzentration steigt der Effekt so stark an, daß die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erheblich überschritten wird. Vermutlich wird bei sehr hohen Feldern ein Teil der in den polyvalenten Ionen gebundenen Gegenionen frei, wodurch die Leitfähigkeit stark anwächst.

Die Theorie ist kürzlich auf beliebige Frequenzen erweitert worden (52).

6. Dissoziationsspannungseffekt

Der Dissoziationsspannungseffekt wurde von M. Wien und Schiele (58) entdeckt. Schwache Elektrolyte zeigen bei der Einwirkung hoher Feldstärken eine 5–10mal so starke Leitfähigkeitserhöhung wie starke Elektrolyte. Onsager (59) führt diesen Effekt auf eine direkte Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch das Feld zurück. Bei Anlegen des Feldes verschiebt sich das Gleichgewicht Molekül $\rightleftarrows$ assoziiertes Ionenpaar $\rightleftarrows$ Kation + Anion nach rechts im Sinne einer wachsenden Ionenzahl. Maßgebend für diesen Effekt ist das Verhältnis der Coulombschen interionischen Energie und äußeren Feldenergie zu kT. Nach Onsager soll die prozentuale Leitfähigkeitszunahme und die wahre Dissoziationskonstante des Elektrolyten eine lineare Funktion der Feldstärke sein, wenigstens für nicht zu starke Feldstärken. Würde man die Ionenwolke noch mit berücksichtigen, so dürfte auch der anfängliche nicht lineare Verlauf der Kurve der relativen Leitfähigkeitserhöhung in Abhängigkeit von der Feldstärke ebenfalls von der Theorie erfaßt werden. Bei höheren Feldern befindet sich Onsagers Theorie in guter Übereinstimmung mit Messungen von Schiele. Eine ausführliche Diskussion der Resultate von Schiele für Wasser, F. Bauer (60) für Azeton, H. H. Poole (61) und H. Schiller (62) für feste Elektrolyte, A. Gemant (63) für Benzol und J. B. Whitehead und R. H. Marvin (64) für Transformatorenöl gibt Onsager. Die bei kleinen Feldstärken auftretenden Abweichungen beruhen auf dem zu berücksichtigenden normalen Spannungseffekt, der sich dem Dissoziationsspannungseffekt überlagert; hierauf ist auch der von Michels (65) an Essigsäurelösungen beobachtete Konzentrationseinfluß zurückzuführen. Reiss (66) führt die bei hohen Feldstärken beobachtete Leitfähigkeitszunahme in „reinen" Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante auf einen Dissoziationsspannungseffekt zurück, wobei vermutlich geringe Verunreinigungen den Strom bewirken.

Messungen von Mead und Fuoss (67) an Lösungen von Tetrabutylammoniumpikrat- und -bromid in Diphenyläther bei 50 °C in einem Konzentrationsbereich 10^{-6}–10^{-3} und bis zu Feldstärken von 15 kV genügen ebenfalls Onsagers Theorie, so daß undissoziierte Moleküle in einem starken Salz in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante auftreten.

7. Diffusionskoeffizient

Onsager und Fuoss (68) haben gezeigt, daß das Diffusionsproblem und das Leitfähigkeitsproblem zusammengehören, insofern als beide

sich auf die allgemeine Ionenwanderung beziehen. Bei der Diffusion wandern jedoch alle Ionen gleich rasch; demzufolge bleibt die Ionenwolke zentralsymmetrisch, es kommt die Relaxationskraft in Fortfall und nur die elektrophoretische Kraft ruft eine Änderung des Diffusionskoeffizienten Δ gegenüber seinem Werte Δ_0 für ungeladene Partikel hervor. Für Δ_0 ergibt die Theorie von Nernst (69)

$$\Delta_0 = \frac{10^8}{15{,}3}\, kT\, \frac{l_{1\infty} l_{2\infty}}{l_{1\infty} + l_{2\infty}}\, \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 \cdot z_2|}. \qquad (31)$$

Die Berücksichtigung der interionischen Wirkung ergibt für

$$\Delta = \Delta_0 \left[1 - \frac{|z_1 z_2|\varepsilon^2 \varkappa}{4 D_0 kT} - \frac{15{,}3 \cdot 10^{-8}}{(|z_1| + |z_2|)} \cdot \frac{(|z_1| l_{2\infty} - |z_2| l_{1\infty})^2}{(l_{1\infty} - l_{2\infty})\, l_{1\infty} l_{2\infty}} \cdot \frac{\varkappa}{6\pi\eta_0} \right]. \qquad (32)$$

Der letzte Term in der Klammer ist für wässerige Elektrolyte klein gegenüber dem zweiten Term und beträgt in dem besonders ungünstigen Fall des *HCl*, wo die Ionenbeweglichkeiten $l_{1\infty}$ und $l_{2\infty}$ besonders stark voneinander verschieden sind, nur 10 Proz. vom zweiten Term. Die experimentelle Prüfung des Diffusionskoeffizientengrenzgesetzes ist deshalb besonders erschwert, weil zur genaueren Prüfung Differentialmessungen, d. h. Messungen mit außerordentlich geringen infinitesimalen Konzentrationsunterschieden notwendig sind. Die meisten Experimentatoren lassen jedoch eine vorgegebene Lösung in reines Wasser diffundieren; dies entspricht einem mittleren Diffusionskoeffizienten, der von der Zeit abhängt, wann die Versuche für analytische Auswertung unterbrochen sind. Ferner sind die Messungen meist bei zu hohen Konzentrationen ausgeführt. Es ergab sich daher bisher nur eine qualitative Bestätigung der Grenzformel (70). Exaktere Methoden zur Messung des Diffusionskoeffizienten bestätigen das Wurzelgesetz (70a).

8. Diffusionspotential

An der Grenze zweier verschieden konzentrierter Lösungen entsteht eine Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$, die das Diffusionspotential heißt und die eine Folge der im allgemeinen verschieden großen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen ist. Eliminiert man aus den Diffusionsgleichungen die Geschwindigkeit, so ergibt sich das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen der Konzentrationen c_1 und c_2 unter Berücksichtigung der interionischen Kräfte nach Hermans (71) zu

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{kT}{\varepsilon} \frac{\dfrac{l_{1\infty}}{|z_1|} - \dfrac{l_{2\infty}}{|z_2|}}{l_{1\infty} + l_{2\infty}} \left[l_n \frac{c_1}{c_2} + A\,(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}) \right] \text{e. s. e.} \qquad (33)$$

Hierin hat A den Wert

$$A = \varkappa \left[-\frac{\dfrac{l_{1\infty}}{|z_1|} - \dfrac{l_{2\infty}}{|z_2|}}{l_{1\infty} + l_{2\infty}} \frac{\varepsilon^2}{3 D_0 kT} + \frac{|z_1| + |z_2|}{l_{1\infty} + l_{2\infty}} \frac{15{,}3 \cdot 10^{-8}}{3\pi\eta_0} \right]. \qquad (34)$$

Das Diffusionspotential in Millivolt erhält man dann durch Multiplikation mit 300000. Bei Vernachlässigung des interionischen Effektes geht $\varphi_1 - \varphi_2$ in die bekannte Formel von Nernst (72) über. Es kann jedoch die interionische Korrektur des Diffusionspotentials (z. B. bei $BaCl_2$) beträchtlich werden, so daß die Nernstsche Formel ihre Gültigkeit verliert. Unter Einsetzen der Zahlenwerte für die Ionenbeweglichkeiten, η_0, D_0 usw. ergeben sich z. B. für die Diffusionspotentiale $(\varphi_1 - \varphi_2)$ von *HCl*, *NaCl* und $BaCl_2$ in wässerigen Lösungen die Beziehungen:

$$\left.\begin{array}{ll} HCl & (18^\circ\,\text{C})\ 37{,}85 \left[\log^{10} \dfrac{c_1}{c_2} - 0{,}344\,(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}) \right] \\ LiCl & (25^\circ\,\text{C})\ 19{,}34 \left[\log^{10} \dfrac{c_1}{c_2} - 0{,}056\,(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}) \right] \\ NaCl & (18^\circ\,\text{C})\ 12{,}00 \left[\log^{10} \dfrac{c_1}{c_2} - 0{,}1\ \ (\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}) \right] \\ BaCl_2 & (25^\circ\,\text{C})\ 18{,}42 \left[\log^{10} \dfrac{c_1}{c_2} + 2{,}00\ \ (\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}) \right] \end{array}\right\} \text{Millivolt.}$$

Hermans konnte zeigen, daß die Theorie quantitativ ausgezeichnet vom Experiment bestätigt werden konnte. Die Formel wird auch durch Messungen von Szabo (73) bestätigt. Der Einfluß der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante D_0 ist noch nicht untersucht. Man hat auch versucht, Formeln abzuleiten, die auch auf konzentrierte Lösungen angewandt werden können. Indessen sind hier die Verhältnisse noch nicht geklärt und bedürfen ausgedehnter Forschungsarbeit.

Während sich nun das Diffusionspotential an der Grenze zweier gleichartiger Elektrolyte rasch einstellt, hängt das Diffusionspotential zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyte von der Struktur der Diffusionsschicht ab, worüber noch wenig gesicherte Ergebnisse vorliegen [Näheres s. in (74)].

9. Viskosität

Nimmt man im Elektrolyten ein lineares Geschwindigkeitsgefälle an, so erkennt man anschaulich, daß die ursprüngliche zentralsymmetrische Ladungsverteilung in folgender Weise deformiert wird. Es möge die Geschwindigkeit von unten nach oben zunehmen. Dann tritt im rechten oberen Quadranten der um ein positives Ion zentriert orientierten Ionenwolke ein Überschuß an negativer Ladung auf in bezug auf die ursprüngliche Ladung der Wolke; denn die negative Ladung wandert hier aus Bezirken, die eine größere negative Ladungsdichte aufweisen. Ein solcher Überschuß an negativer Ladung tritt auch im unteren linken Quadranten auf. Die übrigen Quadranten zeigen einen Unterschuß an negativer Ladung. Dadurch wird eine Schubspannung durch ein Quadratzentimeter senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle übertragen, wobei auch die negativen Ionen mit ihren verdrückten Ionenwolken mit zu berücksichtigen sind. Die gesamte Schubspannung ist proportional dem Geschwindigkeitsgefälle und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Nennen wir η_c die innere Reibung des Elektrolyten bei der molaren Konzentration c, η_0 die innere Reibung des reinen Lösungsmittels, so ergibt die Theorie von Falkenhagen und Mitarbeitern (75) das Grenzgesetz:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + A' \sqrt{c}) . \tag{35}$$

Hierin hängt A' von den Ionenbeweglichkeiten, der Wertigkeit, der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante ab gemäß

$$A' = \frac{1{,}45}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{\nu_1 |z_1|}{|z_1| + |z_2|}} \cdot \frac{1}{l_{1\infty} l_{2\infty}} \cdot \psi , \tag{36}$$

wobei ψ gegeben ist nach

$$\psi = \frac{l_{1\infty} z_2^2 + l_{2\infty} z_1^2}{4} - \frac{(|z_2| l_{1\infty} - |z_1| l_{2\infty})^2}{\left[\sqrt{l_{1\infty} + l_{2\infty}} + \sqrt{|z_2| l_{1\infty} + |z_1| l_{1\infty}} \sqrt{\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|}}\right]^2} . \tag{37}$$

Dieses theoretische Grenzgesetz ist von einer Reihe von Forschern bestätigt worden, wie folgende Tabelle illustriert.

Tabelle VIII
Lösungsmittel Wasser

Elektrolyt	Typus	t°C	$A'_{exp.}$	$A'_{theor.}$	Literaturverzeichnis
$NaCl$	1–1	0	0,0050	0,0056	(76)
KCl	1–1	25	0,0052	0,0050	(77)
CsJ	1–1	25	0,0039	0,0048	(78)
$KClO_3$	1–1	18	0,0050	0,0052	(79)
$KBrO_3$	1–1	25	0,0058	0,0058	(80)
HNO_3	1–1	18	0,0021	0,0021	(79)
KNO_3	1–1	25	0,0050	0,0052	(77)
$RbNO_3$	1–1	35	0,0056	0,0054	(79)
$KMnO_4$ ...	1–1	25	0,0058	0,0056	(78)
$MgCl_2$	2–1	35	0,017	0,017	(81)
$MgSO_4$	2–2	25	0,0225	0,0228	(82)
$LaCl_3$	3–1	18	0,037	0,032	(83)
$Cr_2(SO_4)_3$...	3–2	25	0,0495	0,0507	(82)
$K_4Fe(CN)_6$.	1–4	25	0,0369	0,0369	(82)
$Na_4Fe(CN)_6$	1–4	25	0,0405	0,0403	(82)
$Ca_2Fe(CN)_6$	2–4	25	0,0495	0,0490	(82)

Auch in nichtwässerigen Lösungen konnte die theoretische Vorhersage bestätigt werden; so ist z. B. der A'-Wert für 1–1-wertige Salze in Methanol von der Dielektrizitätskonstante $D_0 = 31{,}5$ (bei 25° C) etwa 3mal so groß wie der A-Wert in Wasser.

Bei höheren Konzentrationen ist das Gesetz für die Viskosität durch einen linearen Term der Konzentration und einen quadratischen Term in c zu ergänzen[15]).

Kürzlich hat Deubner (84) bemerkt, daß bei hohem Geschwindigkeitsgefälle das $\sqrt{c}$ Glied der Viskosität fortfallen müsse, da die Ionenwolke ausgeschaltet wird (Wien-Effekt der inneren Reibung). Experimentell ist diese Frage noch nicht untersucht worden.

Auch Mischungen mehrerer Elektrolyte in einem Lösungsmittel sind in bezug auf die Vis-

15) Vgl. die Arbeiten von Jones und Mitarbeitern [Literatur unter (1)]. Ich füge noch hinzu (85a).

kosität untersucht worden (84a). Die Meßergebnisse von Asmus entsprechen der Theorie von Onsager und Fuoss (68).

III. Arrheniussche Theorie und interionische Theorie

Es besteht heute noch vielfach die Ansicht, als würde die moderne Elektrolyttheorie eine Oppositionsstellung gegenüber der Arrheniusschen Theorie einnehmen. Das ist jedoch keineswegs der Fall. Arrhenius hat in seiner klassischen Theorie der schwachen Elektrolyte lediglich auf die anziehenden Kräfte zwischen den Ionen verzichten können und allein auf das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Anteilen der Lösung geachtet. Selbstverständlich bestehen auch in einem schwachen Elektrolyten die interionischen Kräfte zwischen den Ionen; indessen sind sie von untergeordneter Bedeutung gegenüber den echten chemischen Austauschkräften, für die in erster Linie nicht die Ladungen maßgebend sind, im Sinne des Dissoziationsgleichgewichtes (85). Bei starken Elektrolyten dagegen sind im Gebiet genügend verdünnter Lösungen die interionischen Kräfte vorherrschend; sie ergeben die in II. besprochenen Wurzelgesetze. Ich möchte nun am Beispiel[16]) der Essigsäure zeigen, daß auch die Berücksichtigung der interionischen Kräfte erst ein genaues Verständnis des experimentellen Befundes ermöglicht. Als Messungen lege ich die genauesten von MacInnes und Shedlovsky zugrunde; sie beziehen sich auf wässerige Lösungen bei 25° C und ergeben für die molare Leitfähigkeit Λ die Werte der folgenden Tabelle:

Tabelle IX

c	Λ	$K_c \cdot 10^5$	α	α^*
0	390,71	1,7519	1	1
0,000028014	210,38	1,7682	0,5385	0,5393
0,00015321	112,05	1,7775	0,2868	0,2876
0,00102831	48,146	1,7974	0,1232	0,1238
0,00241400	32,217	1,809	0,08246	0,08289
0,00591153	20,962	1,823	0,05365	0,05404
0,012829	14,375	1,834	0,03672	0,03704

Die aus dem bekannten Ostwaldschen Verdünnungsgesetz sich ergebenden klassischen Dissoziationskonstanten $K_c = \frac{\Lambda^2 c}{(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Man erkennt zunächst, daß genau genommen die K_c-Werte nicht konstant sind, sondern eine leichte Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Berechnet man im Sinne von Arrhenius die klassischen Dissoziationsgrade α, so erhält man die Werte der vierten Spalte der Tabelle. Solange nun αc nicht größer wird als etwa 0,002, darf man im Sinne von Onsager nach dessen Grenzgesetz die interionische Wirkung mit berücksichtigen. Diese Bedingung ist nun, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, hinreichend erfüllt.

Berücksichtigt man die interionische Wirkung mit, so ergibt sich für die molare Leitfähigkeit das Gesetz:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha^* \left(1 - \frac{149{,}3}{\Lambda_\infty} \sqrt{\alpha^* c}\right). \qquad (38)$$

Die Konstante 149,3 beruht auf der früher besprochenen elektrophoretischen und Relaxationskraft. α^* ist der wahre Dissoziationsgrad, den man nach einer in der Monographie des Verfassers entwickelten Methode aus der obigen Gleichung für Λ berechnen kann. Das Ergebnis dieser Rechnung liefert die in der Tabelle angegebenen wahren Dissoziationsgrade α^*, die nur sehr wenig von denen nach Arrhenius abweichen. Der Klammerausdruck $1 - \frac{149{,}3}{\Lambda_\infty}\sqrt{\alpha^* c}$ ist in jedem Fall klein gegen Eins. Die interionische Wirkung beeinflußt die klassischen Gesetzmäßigkeiten nur wenig. Der starke Abfall von Λ beruht im wesentlichen auf dem Arrhenius-Effekt, d. h. auf dem Abfall des Dissoziationsgrades mit steigender Konzentration. Im Gebiet außerordentlich hoher Verdünnung, das experimentell im Falle der Essigsäure nicht mehr zugänglich ist, lautet das Gesetz für Λ:

$$\Lambda = 390{,}71 - 149{,}3\sqrt{c} - 2{,}23 \cdot 10^7 \cdot c\,. \qquad (39)$$

Der Quadratwurzelterm beruht auf der interionischen Wirkung und beträgt z. B. für $c = 10^{-6}$ 0,15; der lineare Term ergibt sich nach der Arrheniusschen Theorie und beträgt für $c = 10^{-6}$ etwa 22,3, ist also hier noch stark überwiegend. Erst bei noch geringeren Konzentrationen würde das Quadratwurzelglied mehr und mehr in Erscheinung treten.

Auch auf thermodynamischem Gebiet liefert die Berücksichtigung der interionischen Wirkung durch Einführung der Aktivitäten in das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$\log^{10} K_c = 0{,}2435 - 5 + 1{,}013\sqrt{\alpha^* c}\,. \qquad (40)$$

Dieser Beziehung genügen die in Tabelle IX aufgeführten Werte innerhalb der Meßfehler, wie man leicht sehen kann.

16) Ein sehr wichtiges Beispiel des Einflusses der interionischen Wechselwirkung auf die praktische Messung der Wasserstoffionenkonzentration gibt Kortüm (85b). Vgl. auch die während der Korrektur erschienene Arbeit von Friedrich Müller und H. Reuther (85c).

Während schwache Elektrolyte nahezu Konstanz der Dissoziationskonstante zeigen, treten bei den starken Elektrolyten gegenüber den klassischen Gesetzen viel stärkere Abweichungen auf, so daß z. B. bei HCl K_c innerhalb des Konzentrationsbereiches 0,000028 – 0,003 um etwa 1300 Proz. des Wertes bei 0,000028 zunimmt.

IV. Konzentriertere Lösungen[17])

Zur Zeit ist eine quantitative Erfassung der Erscheinungen in elektrolytischen Lösungen nur möglich für genügend verdünnte Lösungen. Schon bei niedrigen Konzentrationen (für 1–1-wertige Elektrolyte in Wasser oberhalb $c = 0{,}005$) machen sich Abweichungen von den theoretischen Grenzgesetzen bemerkbar. In einer Theorie konzentrierterer Lösungen sind zahllose, kaum übersehbare Einflüsse von Wichtigkeit. Wir wollen daher die Versuche, die Theorie auf höhere Konzentrationen zu erweitern, nur kurz erwähnen, da bisher eine eindeutige Deutung nicht möglich ist. P. Debye und E. Hückel (86) untersuchen den Einfluß des endlichen Ionendurchmessers; dieser bewirkt ein Abbiegen der $(1-g)$-Kurve bzw. der $-\log f$-Kurve von der Debyeschen Grenzgeraden nach unten und der Λ-Kurve nach oben; d. h. ein vergrößerter Aktivitätskoeffizient bzw. eine vergrößerte Leitfähigkeit ist die Folge des Ionendurchmessers. Im gleichen Sinne wirkt auch die Hydratation bzw. Solvatation der Ionen (87). Eine elektrostatische Theorie der Hydratation versucht E. Hückel (88) zu geben, indem er das starke Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten im Gebiet höherer Konzentrationen auf die Änderung der dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Ionen zurückführt. Durch die bei hohen Konzentrationen bedingte Annäherung der Ionen wirken außer den Coulombschen Kräften die auf der Polarisierbarkeit der Ionen beruhenden Induktionskräfte; letztere wirken in Wasser, das stärker polarisierbar ist als die Ionen, abstoßend.

Die Hückelschen Formeln lassen sich oft gut in wässerigen und manchen nichtwässerigen Lösungsmitteln den experimentellen Ergebnissen anpassen[18]). Die Hückelsche Theorie hat jedoch mehr empirische Bedeutung und behandelt die Solvatation zu schematisch; es ist jedoch nicht zu verkennen, daß das Problem, das sich Hückel gestellt hat, noch heute ein sehr wichtiges ist. Denn es handelt sich gerade darum, das Anwachsen der Aktivitätskoeffizienten zu verstehen, das sogar zu Werten > 1 führt. Dieses Anwachsen ist im wesentlichen ein Maß für die Reichweite abstoßender Kräfte, steht also im Zusammenhang mit dem Ionendurchmesser d. Die eben erwähnte Debye-Hückelsche Theorie liefert in einer Reihe von Fällen für den mittleren Abstand d, bis auf den die ein Ion umgebenden positiven wie negativen Ionen an dieses herankommen können, Werte, die gut zu dem Durchmesser der aus den Ionenbeweglichkeiten folgenden hydratisierten Ionen passen (z. B. im Falle des KCl, $NaCl$, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ und den Erdalkalihalogeniden). In anderen Fällen, z. B. den Alkalinitraten und Alkalijodaten, sind die Aktivitätskoeffizienten so klein, daß unwahrscheinlich kleine, ja sogar negative Ionendurchmesser angenommen werden müßten, was gegen die Debye-Hückelsche Theorie spricht. Auch stimmt die Abstufung der d-Werte, z. B. in der Reihe $LiCl$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$, keinesfalls. In diesen Fällen besteht Ionenassoziation, die ein Herabsetzen der Leitfähigkeit und des Aktivitätskoeffizienten zur Folge hat. Eine Theorie der Ionenassoziation ist von Bjerrum (89), H. Müller (90) und Gronwall, La Mer und Sandved (91) versucht worden. Nach Bjerrum ist die elektrische Energie, die für das Heranbringen eines Ions an irgendeine Stelle der Ionenwolke notwendig ist, nicht mehr klein gegen kT, wenn die Ionen einander sehr nähern. Mit abnehmendem d wächst die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Ionen entgegengesetzten Vorzeichens auf einen geringeren Abstand nähern als nach Debye-Hückel. Bjerrum nennt solche Ionen „assoziierte Ionenpaare", wobei er voraussetzt, daß sich die solvatisierten Ionen nicht wesentlich deformieren, so daß die Coulombsche Kraftwirkung ausschlaggebend bleibt. Alle Ionenpaare mit einem kleineren Abstand als $\frac{\varepsilon^2 z_i z_j}{2 D_0 k T}$ sind assoziiert und tragen zur interionischen Wechselwirkung nicht mehr bei, setzen damit den Aktivitätskoeffizienten herab. Müller, Gronwall, La Mer und Sandved schreiten auf dem Boden der ursprünglichen Debyeschen Theorie zu höheren Näherungen in der Potentialgleichung vor und gelangen zu einer Reihenentwicklung für die freie Energie und damit für den osmotischen Koeffizienten und den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten, wobei in manchen Fällen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen besteht. Der Minimalabstand zwischen den Ladungszentren der beiden Ionen, bis zu welchem die Debye-Hückelsche Theorie gilt, beträgt für $|z|-|z|$-wertige Elektrolyte $\frac{4{,}16 \cdot 10^{-4} z^2}{D_0 T}$ und würde für 1–1-wertige Ionen etwa 1,8 Å

17) Ausführliche Literatur siehe in den unter (1) aufgeführten Werken.

18) Zahlreiche Literatur in den unter (1) aufgeführten Werken.

betragen. Für große Ionendurchmesser liefert diese Theorie fast dieselben Werte wie die Debye-Hückelsche Theorie. In manchen Fällen stimmen auch die *d*-Werte mit den Gitterabständen der Ionen in den festen Salzen gut überein. In anderen Fällen ergeben sich jedoch viel zu kleine und deshalb falsche Ionendurchmesser, z. B. bei $NaJO_3$, KNO_3 usf. Die Größe und Abstufung der *d*-Parameter führt auch in diesen Theorien von Bjerrum, La Mer, Gronwall und Sandved zu zahlreichen Widersprüchen. In wässerigen Lösungen hat sie daher nur bei Elektrolyten mit mehrwertigen Ionen, da Assoziationseffekte bei wässerigen einwertigen Ionen nicht vorkommen, oder bei nichtwässerigen Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstante Gültigkeit; denn in letzterem Falle nimmt die Wahrscheinlichkeit der Bildung assoziierter Ionenpaare zu.

Nernst (92), Onsager (93), C. W. Davies (94) sowie Fuoss und Kraus (95) verknüpfen die Arrheniussche Theorie mit der Debyeschen formelmäßig, berechnen also die wahren Ionenkonzentrationen näherungsweise unter Heranziehung des Massenwirkungsgesetzes; bereits Onsager erwähnt, daß man unter Benutzung des verallgemeinerten Massenwirkungsgesetzes, also unter Einführung der Aktivitätskoeffizienten, bessere Werte für den wahren Dissoziationsgrad erhält; besonders Davies sowie Kraus und Fuoss haben diese Gedankengänge in zahlreichen Beispielen verwertet.

Nur in besonderen Fällen, beispielsweise den schwachen Elektrolyten und bei Schwermetallsalzen, bei denen Kation und Anion ebenfalls eine unpolare, d. h. durch quantenmechanische Austauschkräfte bedingte Bindung eingehen können, gelingt es, aus Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung oder Verdünnungswärme einheitliche Ergebnisse über den wahren Dissoziationsgrad und die thermodynamische Dissoziationskonstante K_a zu erhalten. Auch die optischen Methoden (96), die dann zum Erfolg führen, wenn sich die freien Ionen und das undissoziierte Molekül optisch stark unterscheiden, führen hier zu den gleichen Ergebnissen. Dabei sind nach Kortüm die Methoden der optischen Drehung und Lichtabsorption wesentlich vorteilhafter als die Methode der Refraktion, weil man bei den ersteren Eigenschaften eines einzelnen Ions bzw. Moleküls mißt, während die Refraktion eine aus den Beiträgen von Ionen, Molekeln und Lösungsmitteln sich zusammensetzende Größe darstellt. Auch der Smekal-Raman-Effekt ist vielfach zur Strukturuntersuchung von Elektrolytlösungen herangezogen[19]). Es steht jedenfalls fest, daß die Existenz von undissoziierten Molekülen oder Ionendipolen in wässerigen starken Elektrolyten noch nicht mit Sicherheit erwiesen worden ist; in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante sind undissoziierte Moleküle und Ionendipole, manchmal auch Ionentripeln festgestellt. Kortüm (1) hat in seiner Monographie die Unzulänglichkeiten der Theorie unvollständiger Dissoziation in aller Ausführlichkeit dargestellt. Verfasser hat bereits in seiner Elektrolytmonographie (1) darauf hingewiesen, daß zweifellos für eine allgemeinere Theorie der Elektrolytlösungen die quantenmechanischen van der Waalsschen Attraktionskräfte und auch die echten chemischen Kräfte zwischen den Ionen sowie die Kräfte zwischen den Ionen und den Lösungsmittelkräften eine Rolle spielen müssen. Das Wirken der van der Waalsschen Kräfte ist neuerdings von J. Lange und Mitarbeitern (97) sowie Kortüm (98) sichergestellt worden. Dabei zeigen Lösungen von Tetraalkylammoniumhalogeniden und anderen Elektrolyten in Wasser starke Individualitäten in ihrem Leitfähigkeits- und thermodynamischen Verhalten. Hier gelang es, den durch die van der Waalsschen Kräfte bedingten Betrag der Abweichungen von den Grenzgesetzen quantitativ zu erfassen. Bei diesen Elektrolyten treten z. B. bei $c = 0{,}01$ beträchtliche Assoziationsgrade von Ionendipolen und Doppelionen auf, während Alkalihalogenide (ausgenommen *CsCl*) keine Assoziation aufweisen. Besonders bei großen Ionen, z. B. in Methylenblau, treten die van der Waalsschen Kräfte deutlich in Erscheinung. Lösungen großioniger Salze zeigen hohe Leitfähigkeit und sehr niedrigen osmotischen Druck; sie bilden daher den Übergang zu den kolloidalen Elektrolyten[20]).

Zusammenfassend sei bemerkt, daß in den aufgezeigten Richtungen zahllose Fragen noch offen sind, um zu einer umfassenden Lösungstheorie zu gelangen. Auch ist hier die Kenntnis der detaillierten Struktur der Ionen und Lösungsmittelmoleküle erforderlich.

Rück- und Ausblick

Rückblickend stellen wir fest, daß der Ordnungszustand der Ionen, der sich durch das Bild der Ionenwolke beschreiben läßt, für alle Grenzgesetze auf dem Gebiete der Thermodynamik und der ionodynamischen Erscheinungen ausreicht. Diese genaue Kenntnis der quantitativen Grenzgesetze ist für die Erforschung der allgemeineren Gesetze der Lösungstheorie von fundamentaler Bedeutung. Nur allein dadurch

19) Näheres siehe in den unter (1) aufgeführten Werken.

20) Alles Nähere siehe in Kortüms Monographie l. c. unter (1); siehe auch (95) und (102). Literaturverzeichnis.

wird eine systematische vertiefte Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten der Elektrolytlösungen überhaupt erst möglich. Das Problem der konzentrierteren wässerigen und nichtwässerigen elektrolytischen Lösungen steht erst am Anfang der Erforschung. Der Einfluß der van der Waalsschen Kräfte sowie der Einfluß der echten chemischen Kräfte, ferner der abstoßenden Kräfte zwischen den Ionen sowie der Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen und den Lösungsmittelmolekülen bedarf zur Entwicklung einer umfassenden Lösungstheorie einer gründlichen Studie. Die Frage, wie die Ionen den Ordnungszustand der Lösungsmittelmoleküle beeinflussen, ist in vielerlei Hinsicht von Interesse; sie hängt mit den Wechselwirkungskräften zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekeln zusammen und ist auch im Zusammenhang mit der Struktur der reinen Flüssigkeiten von Interesse (99). Auch eröffnet die Möglichkeit, vermöge der Absorptionsspektren etwas über die interionischen Felder in Elektrolytlösungen im Sinne von Tomaschek (100) zu erfahren, interessante Forschungsarbeit. Von Interesse scheint auch die Erforschung der Struktur metallischer Elektrolyte zu sein, die einen Übergang von den rein elektrolytischen Leitern zu den metallischen Leitern bilden. Schließlich könnte auch die Debyesche Methode der Analyse mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen interessante Aufschlüsse über die Struktur elektrolytischer Lösungen geben, worauf zuerst Verfasser (101) hingewiesen hat.

Auf spezielle chemische Fragen (Aus- und Einsalzeffekt, Brönsteds Theorie der katalytischen Neutralsalzwirkung, Brönsteds Theorie der Säuren und Basen, Theorie der Dissoziationskonstante im Zusammenhang mit den in das Molekül eingeführten Substituenten auf elektrostatischer und quantenmechanischer Grundlage, Solvatation im Sinne einer von Ulich entwickelten exakteren Auffassung u. a.) gehe ich in einem in dieser Zeitschrift erscheinenden Bericht näher ein[21]).

Literaturverzeichnis

1) Siehe auch H. Falkenhagen, Elektrolyte (Monographie), Leipzig 1932, Oxford 1934, Paris 1934; Erg. ex. Naturwiss. **14**, 130, 1935; Die Physik in regelmäß. Berichten **4**, 145, 1936; A. Deubner, Die Physik in regelmäß. Berichten **8**, 97, 1940. Mehr für den Chemiker geschrieben ist das Werk von G. Kortüm, Elektrolytlösungen, Leipzig 1941.

2) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928. In diesen Arbeiten ist die Relaxationszeit Θ zuerst für einfache Elektrolyte berechnet worden. Es ist möglich, wenn auch für die detaillierte Diskussion noch schwierig, die entsprechenden Rechnungen streng auch für Mischungen von starken Elektrolyten in einem Lösungsmittel durchzuführen, wie H. Falkenhagen und W. Fischer gezeigt haben: Nat. **130**, 928, 1932; Physik. Zeitschr. **33**, 194, 1932; **33**, 968, 1932; **34**, 786, 1933.

3) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321, 1918.

4) Näheres siehe in den unter (1) aufgeführten Werken.

5) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, deutsche Ausgabe, Wien 1927.

6) J. N. Brönsted und V. K. La Mer, Journ. Amer. chem Soc. **46**, 555, 1924.

7) V. K. La Mer, C. V. King und Ch. J. Mason, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 363, 1927.

8) E. W. Neumann, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2195, 1932; St. Popoff und E. Neumann, Journ. physic. Chem. **34**, 1853, 1930.

9) W. P. Baxter, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 615, 1926.

9a) Wo. Ostwald, Kolloid-Zeitschr. **73**, 301, 1935; **75**, 39, 297, 1936; **85**, 34, 1938; **87**, 128, 284, 1939; **88**, 1, 144, 1939; **94**, 169, 1941. Weitere zahlreiche Arbeiten von Ostwald mit Mitarbeitern siehe in der Kolloid-Zeitschrift der letzten Jahre.

10) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **119**, 145, 1926.

11) P. Groß und O. Halpern, Physik. Zeitschr. **26**, 403, 1925.

12) O. Gatty, Phil. Mag. **11**, 1082, 1931.

13) G. Scatchard, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2037, 1931.

14) E. Lange, Fortschr. chem. Phys. u. physik. Chem. **19**, Heft 6, 1928; E. Lange und H. Streeck, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **152**, 1, 1931; **157**, 1, 1931; H. Hammerschmid und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **160**, 445, 1932; E. Lange und A. L. Robinson, Chem. Rev. **9**, 89, 1931.

15) E. A. Gulbransen und A. L. Robinson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2637, 1934.

16) N. S. Jackson, A. E. C. Smith, O. Gatty und J. H. Wolfenden, Journ. chem. Soc. London, S. 1376, 1934.

17) S. M. Randall und F. D. Rossini, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 323, 1929; J. A. Cowperthwaite, Diss. Columbia University 1930; F. D. Rossini, Bur. Standards Research **7**, 47, 1931; F. T. Gucker und K. H. Schminke, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1358, 1932; T. Gucker, Chem. Rev. **13**, 111, 1933.

17a) F. Sauter, Zeitschr. f. physik. Chemie (A) **188**, 229, 1941.

18) O. Masson, Phil. Mag. (8) **8**, 218, 1929.

19) W. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie (A) **155**, 1, 1931.

20) W. Geffcken und D. Price, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **26**, 81, 1934; A. Kruis, ebenda **34**, 1, 1936; A. F. Scott und G. L. Bridger, Journ. phys. Chem. **40**, 461, 1936; R. E. Gibson und J. F. Kincaid, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 25, 1937; **59**, 579, 1937; W. Geffcken, A. Kruis und L. Solana, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **35**, 317, 1937; W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis, Zeitschrift f. physik. Chem. (B) **20**, 398, 1933; W. Prang, Ann. d. Phys. (5) **31**, 681, 1938;

21) Vgl. auch Kortüms Monographie (1).

G. W. Stewart, Journ. chem. Physics **7**, 381, 1939.
20a) G. W. Stewart, Proc. Iowa Acad. Sci. **45**, 188, 1938.
20b) W. Prang, Ann. d. Phys. **31**, 681, 1938.
21) F. T. Gucker, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2709, 1933; W. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **167**, 240, 1933.
22) H. Falkenhagen und Ch. Bachem, Zeitschrift f. Elektrochem. **41**, 570, 1935; Ch. Bachem, Diss. Köln; Zeitschr. f. Phys. **101**, 541, 1936; Amedeo Giacomini und Biagio Pesce, La Ricerca Scientifica Sept. XVIII, Nr. 9, S. 607, 619, 1940; P. Prosorow, Journ. phys. Chem. **14**, 391, 1940.
23) H. Falkenhagen und A. Lantzsch, erscheint in dieser Zeitschrift.
24) C. Wagner, Physik. Zeitschr. **25**, 474, 1924.
25) S. Oka, Proc. phys. math. Soc. Japan **14**, 441, 527, 649, 1932; **15**, 407, 1933.
26) L. Onsager und N. N. T. Samaras, Journ. chem. Physics **2**, 528, 1934.
27) G. Jones und W. A. Ray, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 187, 1938.
28) M. Do[illegible], Nature **140**, 464, 1937; Journ. Amer. chem Soc. **60**, 904, 1938.
29) A. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 190, 1924.
30) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 311, 1923; L. Onsager, Physik. Zeitschrift **27**, 388, 1926; **28**, 297, 1927.
30a) D. A. MacInnes, T. Shedlovsky und L. G. Longsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2758, 1932; Mac Innes, Chem. Rev. **13**, 19, 1933.
31) T. Shedlovsky, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1411, 1932; **52**, 1793, 1806, 1930; **56**, 1066, 1934.
32) G. Jones und C. F. Bickford, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 602, 1934; T. Shedlovsky und MacInnes, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 297, 1939.
32a) V. J. Jehn, Proc. Phys. Soc. **48**, 850, 1936.
33) L. Ebert, Handbuch d. Experimentalphysik. Bd. 12, S. 1, 1932.
33a) H. Ulich, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, Leipzig 1933.
33b) J. Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **188**, 284, 1941.
34) L. Onsager und R. M. Fuoss, Journ. physic. Chem. **36**, 2689, 1932.
35) W. C. Bray und Hunt, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 781, 1911.
36) K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler, Physik. Zeitschr. **30**, 623, 1929.
37) H. Falkenhagen und W. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 518, 1933.
37a) Longsworth und MacInnes, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1666, 1937; Egil Ronaess, Kong. norske Vidensk. Selsk. Forh. **13**, 20, 1940; Gr. Jones, K. J. Mysels und W. Juda, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2919, 1940; R. Indovina, Ann. Chim. **30**, 54, 1940.
38) A. K. Smith und R. A. Gortner, Journ. phys. Chem. **37**, 79, 1933; A. Deubner und A. Dobenzig, Physik. Zeitschr. **36**, 139, 1935; D. J. Mead, Fuoss und Ch. A. Kraus, Trans. Farad. Soc. **32**, 594, 1936; L. G. Longsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1698, 1935; K. A. Krieger und M. Kilpatrick, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1878, 1937; A. J. Allmand und Mitarbeiter, Journ. phys. Chem. **41**, 861, 873, 887, 1937.
39) L. G. Longsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2741, 1932; **57**, 1185, 1935; G. Jones und L. T. Prendergast, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1476, 1936; G. S. Hartley und G. W. Donaldson, Trans. Farad. Soc. **33**, 457, 1937; L. G. Longsworth und D. A. MacInnes, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 3070, 1938; D. J. Le Roy und A. R. Gordon, Journ. chem. Physics **6**, 398, 1938; C. S. Samis, Trans. Farad. Soc. **33**, 469, 1937; Longsworth und MacInnes, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1666, 1937; H. S. Harned und E. C. Dreby, ebenda **61**, 3113, 1939; R. W. Allgood, D. J. Le Roy und A. R. Gordon, Journ. chem. Phys. **8**, 418, 1940.
40) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928; H. Falkenhagen und J. W. Williams, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **137**, 399, 1928; Chem. Rev. **33**, 1121, 1929.
41) J. W. Williams und O. M. Arnold, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2616, 1936.
42) H. Geest, Physik. Zeitschr. **32**, 660, 1931.
43) H. Gärtner, Physik. Zeitschr. **32**, 919, 1931.
44) M. Harada, Bull. Inst. phys. Chem. Rev. Tokyo **13**, 1340, 1934.
45) W. Schmacks, Ann. d. Phys. **27**, 285, 1936.
46) H. Falkenhagen, Elektrolyte, l. c. S. 220.
47) B. G. Whitmore, Physik. Zeitschr. **34**, 649, 1933.
48) J. P. van der Hammen, Physica **5**, 833, 1938.
49) G. Schmid und A. V. Erkkila, Zeitschr. f. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **42**, 737, 781, 1936; G. Schmid und T. R. Aalto, ebenda **43**, 907, 1937; G. Schmid und E. C. Larsen, ebenda **44**, 651, 1938.
50) H. Falkenhagen, H. Fleischer und F. Frölich, Naturwiss. **25**, 446, 1937; H. Falkenhagen und H. Fleischer, Physik. Zeitschr. **39**, 7, 1938.
51) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928; H. Falkenhagen und E. L. Vernon, ebenda **33**, 218, 520, 1932.
52) H. Falkenhagen und F. Frölich, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. (3) **19**, 7, 1938; F. Frölich, Physik. Zeitschr. **40**, 124, 1939.
53) M. Wien, Ann. d. Physik (4) **83**, 327, 1927; **85**, 795, 1928; (5) **1**, 408, 1929; H. Possner, Ann. d. Physik (5) **6**, 875, 1930.
54) H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **30**, 163, 1929; **32**, 353, 1931.
55) G. Joos und M. Blumentritt, Physik. Zeitschrift **28**, 836, 1927; M. Blumentritt, Ann. d. Physik **85**, 812, 1928; (5) **1**, 195, 1929.
56) W. S. Wilson, Diss. Yale University 1936.
57) J. Malsch und G. S. Hartley, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **170**, 321, 1934; H. Diekmann, Ann. d. Physik (5) **32**, 378, 1938.
58) M. Wien und J. Schiele, Physik. Zeitschr. **32**, 545, 1931.
59) L. Onsager, Journ. chem. Physics **2**, 599, 1934.
60) F. Bauer, Ann. d. Physik (5) **6**, 253, 1930.
61) H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 204, 1917; **42**, 488, 1921.
62) H. Schiller, Ann. d. Physik (4) **81**, 32, 1926.
63) A. Gemant, Elektrotechn. Zeitschr. **54**, 468, 1933; siehe auch Elektrophysik der Isolierstoffe.
64) J. B. Whitehead und R. H. Marvin, Amer. Inst. El. Eng. Trans. **48**, 299, 1929; **49**, 647, 1930.
65) F. Michels, Ann. d. Physik (5) **22**, 735, 1935.
66) K. H. Reiß, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **178**, 37, 1936; Ann. d. Physik (5) **28**, 325, 1937.

67) D. J. Mead und R. M. Fuoss, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2047, 1939; **62**, 1720, 1940.

68) L. Onsager und R. M. Fuoss, Journ. physic. Chem. **36**, 2689, 1932.

69) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 613, 1888.

70) B. W. Clack, Proc. phys. Soc. **36**, 313, 1929; R. Zuber und K. Sitte, Zeitschr. f. Physik **79**, 306, 1932; K. Sitte und V. Daniel, Zeitschrift f. physik. Chem. (A) **182**, 295, 1938; siehe auch J. W. Williams und L. C. Cady, Chem. Rev. **14**, 171, 1934.

70a) K. Sitte und V. Daniel, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **182**, 295, 1938; G. S. Hartley und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. London (A) **168**, 401, 1938; O. Lamm, S. A. Svensk. Kem. Tidskr. **51**, 139, 1939; Th. Linhart, Zeitschr. f. Phys. **105**, 45, 1937; A. F. W. Cole und A. R. Gordon, Journ. phys. Chem. **40**, 733, 1936; L. W. Öholm, Suom. Kem. Tied. **46**, 118, 1937; **46**, 59, 1938; **47**, 115, 1938; **48**, 23, 1939; P. van Rysselsberghe, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 2326, 1938; E. A. Hollingshead und A. E. Gordon, Journ. Chem. Phys. **9**, 152, 1941.

71) J. J. Hermans, Rec. Trac. chim. Pays-Bas **56**, 635, 658, 1937; Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **176**, 55, 1936.

72) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 129, 1889.

73) Z. Szabó, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **174**, 22, 33, 1935; **176**, 125, 1936.

74) G. Scatchard und T. F. Buehrer, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 574, 1931; D. A. MacInnes, The principles of Electrochemistry, New York 1939, S. 230; P. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 118, 1907; **63**, 325, 1908; J. J. Hermans, Rec. Trac. chim. Pays-Bas **57**, 1373, 1938; **58**, 99, 259, 1939; M. Planck, Ann. d. Phys. (3) **39**, 161, 1890; **40**, 561, 1891; Sitzungsber. Berlin, S. 285, 1927; S. 9, 1929; S. 367, 1930; S. 362, 1933; Zeitschr. f. Physik **93**, 696, 1935; **94**, 469, 1935; A. Unmack, Math. Fys. Medd. Kgl. Danske Vid. Selsk. **15**, Nr. 5, 1937; T. Teorell, Journ. gen. Physiol. (Am.) **21**, 107, 1937; P. B. Taylor, Journ. phys. Chem. **31**, 1478, 1927; E. A. Guggenheim, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1315, 1930; G. N. Lewis und L. W. Sargent, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 363, 1909; D. A. MacInnes und Y. L. Yeh, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2563, 1921; L. G. Longsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1897, 1930; N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 389, 1911; Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 428, 1905; B. B. Owen, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2229, 1938; H. Pleyel, Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 1, 1910; K. R. Johnson, Ann. d. Physik (5) **5**, 735, 1930; **14**, 995, 1904; V. Plettig, Ann. d. Physik (5) **5**, 735, 1930; Shu Tsu Chang, Ann. d. Physik (5) **16**, 513, 1933; A. Airola, Svensk Kem. Tidskr. **50**, 278, 1938.

75) H. Falkenhagen und M. Dole, Physik. Zeitschrift **30**, 611, 1929; H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **32**, 745, 1931; H. Falkenhagen und E. L. Vernon, Physik. Zeitschr. **33**, 140, 1932; Phil. Mag. (7) **14**, 537, 1932; siehe auch W. Philipoff, Viskosität der Kolloide, Dresden 1942.

76) Gr. Jones und Sch. M. Christian, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 484, 1937.

77) Gr. Jones und S. K. Talley, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4124, 1933.

78) Gr. Jones und H. J. Fornwalt, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 619, 1936.

79) Joy und Wolfenden, Nature London **126**, 994, 1930; Proc. Roy. Soc. London **134**, 624, 1931.

80) Gr. Jones und S. K. Talley, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 624, 1933.

81) A. S. Chacravarti und B. Prasad, Trans. Farad. Soc. **35**, 1466, 1939; **36**, 557, 561, 1940.

82) E. Asmus, Ann. d. Physik (5) **35**, 1, 1939; **36**, 166, 1939.

83) W. M. Cox und J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 475, 1934.

84) A. Deubner, Physik. Zeitschr. **41**, 110, 1940.

84a) E. Asmus, Ann. d. Physik (5) **36**, 166, 1939.

85) R. W. Gurney, Journ. chem. Physics **6**, 499, 1938.

85a) Gr. Jones und R. Stauffer, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 335, 1940; Gr. Jones und J. H. Colvin, ebenda **62**, 338, 1940.

85b) G. Kortüm, Zeitschr. f. Elektrochemie u. angew. physik. Chem. **48**, 145, 1942.

85c) Friedrich Müller und H. Reuther, Zeitschrift f. Elektrochemie **48**, 288, 1942.

86) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

87) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **109**, 275, 1920; Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 406, 1923.

88) E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925; vgl. auch W. Orthmann, Erg. ex. Naturwiss. **6**, 169, 1927.

89) N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math. fysiske Medd. (7) Nr. 9, 1926; Erg. ex. Naturwiss. **5**, 125, 1926.

90) H. Müller, Physik. Zeitschr. **28**, 324, 1927.

91) T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved, Physik. Zeitschr. **29**, 358, 1928; V. K. La Mer, T. H. Gronwall und L. J. Greiff, Journ. physic. Chem. **35**, 2245, 1931; J. A. Cowperthwaite und V. K. La Mer, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4333, 1931; V. K. La Mer und G. Parks, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2040, 1931; V. K. La Mer und W. C. Eichelberger, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2763, 1932.

92) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 428, 1927; Zeitschr. f. physik. Chem. **135**, 237, 1928; S. M. Naudé, Zeitschr. f. physik. Chem. **135**, 209, 1928; E. Plake, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **162**, 257, 1932; J. Zirkler, Zeitschr. f. Elektrochem. **37**, 252, 1931; Zeitschr. f. Physik **69**, 515, 1931; **73**, 707, 1932.

93) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927.

94) C. W. Davies, The Conductivity of Solutions, 2. Aufl. 1933.

95) Fuoss und Ch. A. Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 476, 2387, 3614, 1933; **56**, 1860, 1934; **57**, 488, 1935; Kraus und W. W. Hawes, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2776, 1933; Kraus und E. G. Johnson, ebenda **55**, 3542, 1933; N. L. Cox, Kraus und Fuoss, Trans. Farad. Soc. **31**, 749, 1935; W. F. Luder, Ph. B. Kraus, Ch. A. Kraus und Fuoss, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 255, 1936; F. M. Batson und Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2017, 1934; Fuoss, ebenda **56**, 1027, 1934; **57**, 488, 1935; D. Belcher, ebenda **60**, 2744, 1938; Fuoss und Kraus, ebenda **57**, 1, 1935; Kraus und R. A. Vingee, ebenda **56**, 511, 1934; G. S. Harper und Kraus, ebenda **56**,

2265, 1934; D. A. Rothrock und Kraus, ebenda **59**, 1699, 1937; C. Wooster, ebenda **59**, 377, 1937; **60**, 1609, 1938; M. A. Elliot und Fuoss, ebenda **61**, 294, 1939; Kraus, Journ. Franklin Inst. **225**, 687, 1938; D. J. Mead, Fuoss und Kraus, Trans. Farad. Soc. **32**, 594, 1936; Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 3257, 1940; D. L. Fowler und Kraus, ebenda **62**, 2237, 1940; R. L. McIntosh, Mead und Fuoss, ebenda **62**, 506, 1940.

96) G. Kortüm, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **30**, 317, 1935; **33**, 1, 1936; **34**, 255, 1936; **40**, 431, 1938; Zeitschr. f. Elektrochem. **42**, 287, 1936.

97) J. Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **168**, 147, 1934; **177**, 193, 1936; J. Lange und E. Herre, ebenda **181**, 329, 1938.

98) G. Kortüm, Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, N. F. **26**, 31 ff., 1936; Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **30**, 353, 1935; **33**, 243, 1936.

99) H. Falkenhagen, Kolloid-Zeitschr. **96**, 159 1941; siehe auch G. S. Stewart, Journ. chem Phys. **7**, 869, 1939.

100) R. Tomaschek, Optik und Elektronik fester und flüssiger Stoffe. Die Physik **2**, 1, 1934; **8**, 49, 1940.

101) H. Falkenhagen, Naturwiss. **25**, 189, 1937; R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, Nr. 6, Ser. A, 661, 1936.

102) Ch. A. Kraus, Science (N. S.) **90**, 281, 1939.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Überlassung einer elektrischen Rechenmaschine, welche die numerischen Rechnungen sehr erleichterte.

Dresden, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 28. März 1942)

ABHANDLUNGEN

Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop

I. Mitteilung

Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen

Von Bodo v. Borries

Mit Tafel XVI

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG.)

Inhalt

1 Ziel und Umfang der Untersuchung.
2. Aufnahme der Schwärzungskurven.
   a) Bestimmung von Ladungsdichte und Strahlspannung.
   b) Entwicklung der Platten.
   c) Schwärzungsmessung.
3. Diskussion der Meßergebnisse.
   a) Schwärzung als Funktion der Ladungsdichte.
   b) Schwärzung als Funktion der Arbeitsdichte.
   c) Arbeitsdichte für $S = 0{,}2$ und $S = 1$ als Funktion der Strahlspannung.
4. Vergleich der Meßergebnisse mit der bisherigen Erfahrung.
5. Einfluß vorgeschalteter dünner Folien auf die Schwärzung.

Zusammenfassung

Für 11 verschiedene Emulsionen wird im Bereich der Voltgeschwindigkeit von 12,8–220 kV die Schwärzung als Funktion der aufgefallenen Elektronendichte gemessen und in Form von Kurventafeln wiedergegeben. Für 5 weitere Emulsionen werden gleiche Untersuchungen bei 18 kV und 70 kV durchgeführt. Die gewonnenen Elektronenschwärzungskurven werden in Vergleich gesetzt mit den Schwärzungskurven, die sich bei Exposition der gleichen Emulsionen mit Licht ergeben. Aus den Messungen ergibt sich die zur Hervorrufung einer bestimmten Schwärzung erforderliche Arbeitsdichte der auffallenden Elektronenstrahlung, die für $S = 0{,}2$ und $S = 1$ in weiteren Tafeln als Funktion der Strahlspannung dargestellt wird. Es ergibt sich ein deutliches Minimum bei Voltgeschwindigkeiten zwischen 30 und 80 kV. Diese Optimalspannungen erweisen sich in erster Annäherung als vom Schichtgewicht abhängig und liegen in dem Bereich, in dem die praktische Reichweite [g/cm²] der Elektronen gleich dem Schichtgewicht ist. Weiter wird gezeigt, daß die in der Schicht selbst ausgelöste Röntgenstrahlung zur erzielten Schwärzung nicht merkbar beiträgt, und daß bei hohen Strahlspannungen die Schwärzungswirkung der Elektronen durch vorgeschaltete Folien verstärkt werden kann.

1. Ziel und Umfang der Untersuchung

Quantitative Untersuchungen über die photographische Wirkung mittelschneller Kathodenstrahlen sind zunächst aus dem wissenschaftlichen Bedürfnis heraus durchgeführt worden, einen Kathodenstrahlnachweis großer Empfindlichkeit zu haben, der die Möglichkeit der zahlenmäßigen Intensitätsbestimmung bietet. Zu diesem Zweck ist im Gebiet der Voltgeschwindigkeiten von 18–85 kV von Becker

und Kipphan (1) eine sehr gründliche Untersuchung unternommen worden, die für 3 verschiedene Emulsionen den grundsätzlichen Verlauf der Schwärzung mit der aufgefallenen Ladungsdichte und der Strahlspannung aufklärte. Die von Becker und Kipphan verwendeten Expositionszeiten lagen zwischen 5 und 550 Sekunden. Eine ähnliche Untersuchung führte kurz darauf der Verfasser (2) durch, ausgehend von der technischen Aufgabe, geeignete photographische Schichten für Kathodenstrahl-Oszillographen mit Innenaufnahme oder mit Außenaufnahme durch Lenard-Fenster zu finden, sowie die erreichbaren Schreibgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Strahlspannung und dem Strahlstrom zu berechnen. Bei diesen Messungen lagen jedoch die Expositionszeiten entsprechend den im Kathodenstrahl-Oszillographen vorliegenden Verhältnissen zwischen 10^{-5} und 10^{-8} Sekunden. Es zeigte sich bei diesen kurzen ebenso wie bei den langen Expositionszeiten von Becker und Kipphan, daß Abweichungen vom Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsgesetz (3) bei Variation der Expositionsdauer über wenige Größenordnungen nicht feststellbar sind. Bei Vergleich der Schwärzungen aber, die sich bei gleicher Strahlspannung und Ladungsdichte ergeben, wenn die Expositionszeiten über 8 Größenordnungen variiert werden, zeigte sich, daß bei den kurzen Zeiten etwa die doppelte Elektronenmenge aufgewendet werden muß als bei den langen Zeiten. In einer weiteren Arbeit konnten sodann v. Borries und Knoll (4) die damalige Kenntnis über den Gesamtbereich der Strahlspannungen von 40 Volt bis 85 kV zusammenfassen.

Im gegenwärtigen Augenblick dürfte das Problem der Schwärzung photographischer Schichten durch Elektronen auch für längere Expositionszeiten neben dem schon immer vorhandenen wissenschaftlichen Interesse dadurch erneut von besonderer praktischer Bedeutung geworden sein, daß die steigende Benutzung der Elektronenstrahlen zur hochauflösenden Mikroskopie (5) eine sehr häufige Verwendung von photographischen Platten zur Aufnahme von Elektronenbildern mit sich gebracht hat. Für diese Aufgabe sind photographische Platten zu fordern, die einerseits genügende Empfindlichkeit und geeignete Gradation aufweisen und andererseits hinreichend feinkörnig sind, um die manchmal erwünschte oder notwendige lichtoptische Nachvergrößerung zuzulassen. Während die Untersuchung der Körnigkeit photographischer Schichten einer künftigen Arbeit vorbehalten bleiben soll, wird die vorliegende Mitteilung die Schwärzung der Platten durch Elektronen behandeln.

Bei Schwärzungsmessungen ist die Zahl der Variablen sehr groß:

1. Elektronendichte.
2. Elektronengeschwindigkeit.
3. Plattensorte.
4. Entwicklersubstanz.
5. Entwicklerkonzentration.
6. Entwicklungszeit.
7. Entwicklertemperatur.

Um den Umfang der Arbeiten erträglich zu halten, wurde der Entwicklungsvorgang konstant gehalten. Die Elektronendichte wurde jeweils so weit variiert, daß der praktisch interessierende Schwärzungsbereich erfaßt wurde (die Solarisation wurde nicht untersucht). Die niedrigste Strahlspannung, bei der gemessen wurde, betrug 12,8 kV. Zu hohen Elektronengeschwindigkeiten hin wurden die Untersuchungen erstmals bis auf 220 kV ausgedehnt, was wegen der für die hochauflösende Mikroskopie inzwischen verwendeten höheren Elektronengeschwindigkeiten von besonderem Interesse war. Die Untersuchungen erstreckten sich ursprünglich auf 11 Plattensorten, die in Tabelle I aufgeführt sind. Eine zunächst mit ins Auge gefaßte 12. Plattensorte konnte nicht durchgemessen werden, da ihre Emulsion sich im Vakuum von der Platte ablöste. Nach Abschluß der Untersuchung dieser 11 Platten wurde in einer mit Herrn Prof. Dr. J. Eggert geführten Diskussion von diesem vorgeschlagen, die Messungen auf einige weitere Emulsionen auszudehnen, die teils eine besondere Eignung für die Übermikroskopie versprachen, teils wegen gewisser extremer Eigenschaften interessant waren. Da über das allgemeine Verhalten photographischer Schichten bereits durch die ersten Untersuchungen ein Bild gewonnen war, wurden diese weiteren Emulsionen, die in Tabelle II eingetragen sind, nur noch bei zwei (18 und 70 kV) Spannungen gemessen.

2. Aufnahme der Schwärzungskurven

a) Bestimmung von Ladungsdichte und Strahlspannung

Zur Aufnahme der Schwärzungskurven wurden die Plattenproben in Stufen exponiert, so daß Stufenkeile entstanden. Die Bestrahlung der Plattenproben fand bei Spannungen bis 100 kV in dem früher beschriebenen, als Versuchsgerät bezeichneten ersten Siemens-Übermikroskop (6) statt, während bei den höheren Spannungen bis zu 220 kV das neuere Siemens-Übermikroskop (7) in der Form des Hochspannungsmikroskops (8) benutzt wurde. Der Strahlengang bei der Exposition war der gleiche, wie er bei der Aufnahme

übermikroskopischer Bilder benutzt wird, jedoch war an der Stelle des Objektes keine Materie im Strahlengang, so daß in der Endbildebene eine gleichmäßige Stromdichte vorhanden war. Der gesamte, in das Endbild gelangende Elektronenstrom wurde mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers dadurch gemessen, daß er nach Ausschalten der Projektivspule in einen vorklappbaren, an das Galvanometer angeschlossenen Auffangkäfig gelenkt wurde. Die die Größe des Endbildkreises bestimmende Zwischenbildblende lag so weit außerhalb des Magnetfeldes der Projektionsspule, daß sich die Zahl der durch sie hindurchtretenden Elektronen beim Ausschalten des Projektivfeldes nicht änderte. Um vom Bildstrom auf die Bildstromdichte schließen zu können, mußte für jede Aufnahme der Durchmesser des Endbildkreises bestimmt werden. Als Spiegelgalvanometer wurde ein Siemens-Super-Standardgerät in einer besonderen, andernorts (9) beschriebenen Anordnung verwendet; die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug dabei $1{,}77 \cdot 10^{-11}$ A/Skt. Die Variation der Expositionszeit bei einem Stufenkeil wurde dadurch herbeigeführt, daß während der Bestrahlung die Kassette in zeitlichen Stufen allmählich aufgezogen wurde. Bei jedem Keil waren 8 Stufen vorhanden, wobei sich benachbarte Stufen je um den Faktor 2 in der Expositionszeit unterschieden. Die kleinste Expositionszeit war 1 bzw. 2 Sekunden, die größte 128 bzw. 256 Sekunden. Außerdem war auf jedem Keil eine Stufe vorhanden, die von Elektronen nicht getroffen war und zur Bestimmung der Schleierschwärzung diente. Da die Emissionsverhältnisse des Übermikroskopes über längere Zeit nicht völlig konstant gehalten werden konnten, wurde vor und nach jeder Exposition der Endbildstrom durch Ausschalten der Projektivspule und Auffangen im Käfig mit dem Spiegelgalvanometer gemessen. Die Meßzeiten und die Zeit des Expositionsbeginns wurden festgelegt. Bei der Auswertung wurde angenommen, daß sich der Endbildstrom während der Expositionszeit zwischen den beiden Meßwerten linear geändert hatte, so daß der bei jeder Einzelstufe jeweils vorhandene Strom durch Interpolation gewonnen wurde. Die hierdurch eintretenden Fehler können jedenfalls nicht sehr groß sein, da die Änderung des Bildstromes zwischen den beiden Messungen meist unter 10 Proz. und nur selten bei 20 Proz. lag, und der zeitliche Abstand der Strommessungen nur doppelt so lang wie die Expositionszeit war.

Um die Zahl der Versuche einzuschränken, wurden im allgemeinen die photographischen Platten, die das Format $6^1/_2 \times 9$ hatten, in gleichbreite Längsstreifen aufgeschnitten und in eine Kassette jeweils 4–6 Streifen von verschiedener Plattenart eingelegt. Es war daher möglich, bei je einer Elektronenspannung mit 3 Expositionen für die 11 untersuchten Platten auszukommen. Die Versuche wurden bei folgenden Spannungen durchgeführt: 12,8, 18, 23,5, 37, 46, 70, 74, 95, 130, 170 und 220 kV. Die Spannungen wurden durch Hochspannungsvoltmeter von Starke und Schroeder gemessen.

b) Entwicklung der Platten

Die Entwicklung der Platten, die zur Vermeidung des Einflusses von Reifungsvorgängen frühestens 12 Stunden nach der Exposition durchgeführt wurde, wurde in allen Fällen wie folgt geleitet:

a) Alle Platten außer den Schumann-Platten: Medionalentwickler von Tetenal in vorgeschriebener Konzentration (85 g Entwicklersubstanz in 1 Liter Wasser) 8 Minuten zwischen 18,0 und 18,3° C.
Fixieren: Agfa-Fixiersalz, 5–10 Minuten.
Wässern: 1–2 Stunden.

Um reproduzierbare Verhältnisse zu erreichen, wurde jeweils frischer Entwickler benutzt.

b) Schumann-Platten: Final-Röhrchen-Entwickler der Agfa in vorgeschriebener Konzentration (58 g Entwicklersubstanz in 1 Liter Wasser) 4 Minuten zwischen 18,0 und 18,3° C.
Fixieren: Agfa-Fixiersalz, 5–10 Minuten.
Wässern: 1–2 Stunden.

Auch hier wurde jeweils frischer Entwickler benutzt.

Diese Entwicklungsdaten wurden mit Rücksicht auf die Tatsache gewählt, daß in einem Laboratorium, das größere Zahlen übermikroskopischer Aufnahmen zu entwickeln hat, nur eine praktisch bewährte, bequem zu handhabende Feinkorn-Tankentwicklung ratsam ist.

c) Schwärzungsmessung

Die Schwärzungsmessung wurde am Densographen von Zeiß-Ikon durchgeführt. Von der Erwägung ausgehend, daß die Schleierschwärzung wegen der völligen Abdeckung der Platte an der für die Schleiermessung herangezogenen Stelle nicht durch Elektronenstrahlung hervorgerufen sein kann, sondern von einer Lichteinwirkung beim Einlegen herrührt oder auf anderer Beeinflussung der Platten beruht, wurde die Schleierschwärzung von den gemessenen Schwärzungswerten abgezogen, so daß also eine Korrektur der Ordinaten der Schwärzungskurven vorliegt. Diese Korrektur weicht ab von der von Becker und Kipphan (1) empfohlenen,

die mit Hilfe einer Extrapolation der Schwärzungskurven bei kleinen Schwärzungen die gemessenen Schwärzungskurven in Abszissenrichtung so verschoben, als ob die Schleierschwärzung ebenfalls durch Elektronenbestrahlung hervorgerufen worden wäre. — Bei den vorliegenden Untersuchungen lagen die Schleierschwärzungen im allgemeinen unter 0,1; die Platten Nr. 9 und Nr. 11 hatten einen Schleier von etwa 0,15, die Platten Nr. 7 und 10 etwa 0,20 und die Platte Nr. 8 etwa 0,30.

3. Diskussion der Meßergebnisse

a) Schwärzung als Funktion der Ladungsdichte

In den Fig. 1–5 sind für die Platten der Tabelle I die erzielten Schwärzungen über der aufgefallenen Elektronendichte $q\left[\frac{C}{cm^2}\right]$ für eine Strahlspannung von 12,8, 23,5, 46, 95, 220 kV wiedergegeben; die Fig. 6 und 7 zeigen für Strahlspannungen von 18 und 70 kV die Schwärzungskurven der in Tabelle II aufgeführten Emulsionen. In allen Fällen ergibt sich aus den zu einer Meßreihe gehörenden Meßpunkten eine Schwärzungskurve, um die die einzelnen Meßwerte nur wenig streuen. Wie bei mit Licht exponierten Platten wächst in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (1, 2) die Schwärzung mit dem Logarithmus der aufgefallenen Ladungsdichte zunächst sehr langsam; die Schwärzungskurve wird dann steiler, verläuft in einem gewissen Bereich linear und steigt schließlich nur noch verzögert an, um einen ersten Grenzwert zu erreichen. Dieser Schwärzungsgrenzwert steigt bei fast allen Emulsionen mit der Strahlspannung an. Die Deutung dieser Erscheinung haben bereits Seitz und Harig (10) gegeben. Die Schwärzung der Schicht nimmt mit steigender Elektronenzahl so lange zu, bis alle innerhalb der praktischen Reichweite der Primärstrahlung liegenden Bromsilberkörner erfaßt sind. Steigert man die Zahl der auftreffenden Elektronen weiter, so wird, weil keine schwärzbaren Körner mehr getroffen werden, die Schwärzung nicht mehr steigen, bis schließlich bei sehr großen Werten der aufgefallenen Ladungsdichte auch der nicht von Primärelektronen erreichte Teil der Emulsion durch die in den oberen Schichten ausgelöste Röntgenstrahlung allmählich geschwärzt wird, so daß dann schließlich die bei der betreffenden Emulsion überhaupt mögliche Maximalschwärzung erreicht wird. (Dieser Bereich der Schwärzungskurven wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.) Da die Reichweite der Elektronen mit der Voltgeschwindigkeit wächst, muß auch bei steigender Strahlspannung die erste Grenzschwärzung ansteigen, bis sie bei hohen Voltgeschwindigkeiten, die zum Durchschlagen der gesamten Emulsion ausreichen, mit der von der Emulsion erreichbaren Maximalschwärzung identisch wird. — Die Empfindlichkeit der Schichten steigt zunächst mit wachsender Strahlspannung, um dann später wieder geringer zu werden, wie weiter unten dargestellt wird.

Die untersuchten Emulsionen lassen sich in 5 Gruppen einteilen, innerhalb deren die einzelnen Emulsionen sich voneinander in ihrem Verhalten verhältnismäßig wenig unterscheiden.

a) Agfa-Normal,
Agfa-Mikro,
Perutz-Silber-Eosin,
Agfa-Spektral-Blau Hart.

Diese vier Emulsionen weisen über einen verhältnismäßig großen Bereich der Schwärzung eine angenähert lineare Charakteristik auf. Die Steilheit des linearen Teils steigt mit wachsender Strahlspannung an.

b) Agfa-Kontrast,
Agfa-K.

Auch diese Platten haben eine angenähert lineare Charakteristik, aber eine steilere Gradation als die Emulsionen der ersten Gruppe. Die Empfindlichkeit ist bei kleinen Schwärzungen nicht ganz so groß wie die der vorigen Gruppe, doch werden besonders bei der K-Platte und bei kleinen Spannungen sehr bald die Schwärzungskurven der Gruppe a geschnitten und überstiegen.

c) Perutz-Persenso,
Perutz-Peromnia,
Agfa-Isopan SS,
Agfa-Isopan F,
Agfa-Isopan-Porträt,
Agfa-Sino.

Die Emulsionen dieser Gruppe haben eine kleinere Steilheit und eine kleinere Grenzschwärzung als die der Gruppe a; dazu sind sie selbst bei kleineren Schwärzungen unempfindlicher als die Platten der Gruppe a.

d) Agfa-Diapositiv,
Agfa-Spektral-Blau Ultrahart.

Der Schwärzungsverlauf dieser Emulsionen weicht von dem der übrigen sehr erheblich ab: Während die zur Erzielung einer kleinen Schwärzung notwendigen Elektronenmengen bei allen anderen Emulsionen in der gleichen Größenordnung liegen, ist bei der Diapositivplatte und der Spektral-Blau-Ultrahart-Platte hierfür eine 10fache größere Ladungsdichte erforderlich. Dagegen ist die Steilheit sehr beträchtlich größer als bei den anderen Schichten.

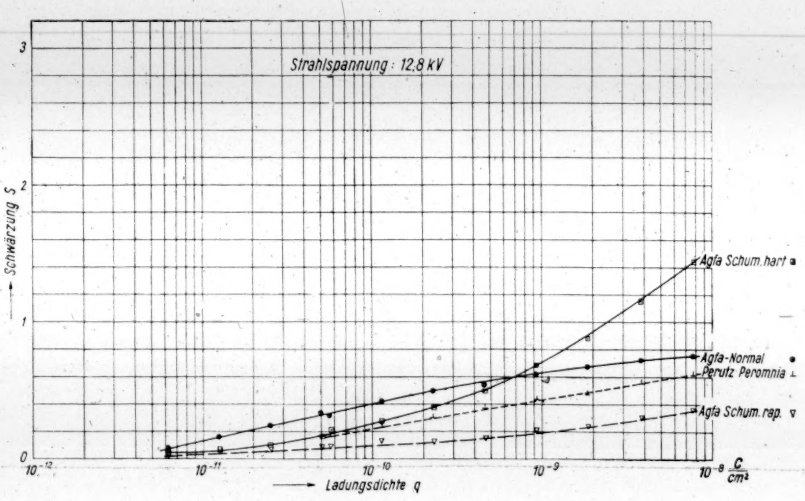


Fig. 1

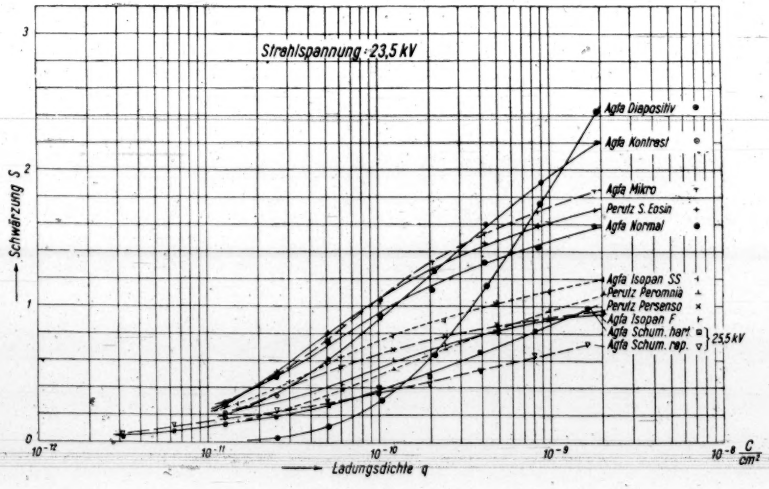


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Schwärzungskurven bei Exposition mit Elektronen von 12,8 und 23,5 kV Voltgeschwindigkeit (Emulsionen der Tabelle I). Entwicklung: Medional von Tetenal, normale Konzentration, 8 min bei 18° C. (Für Schumann-Platten: Final von Agfa, normale Konzentration, 4 min bei 18° C.)

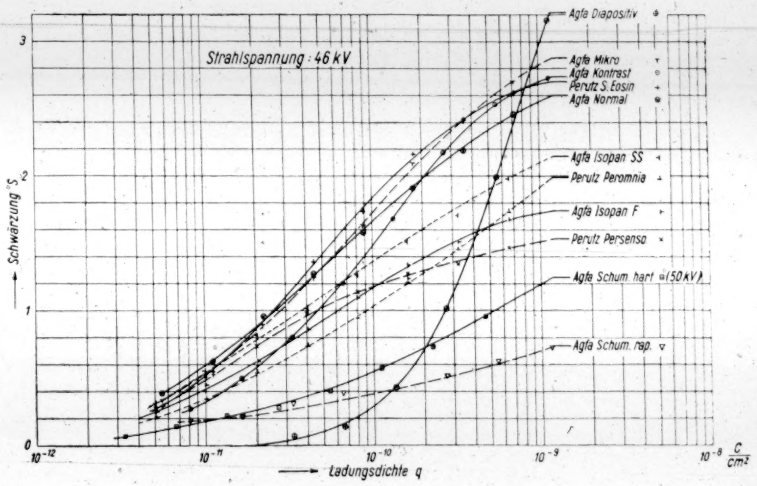


Fig. 3.

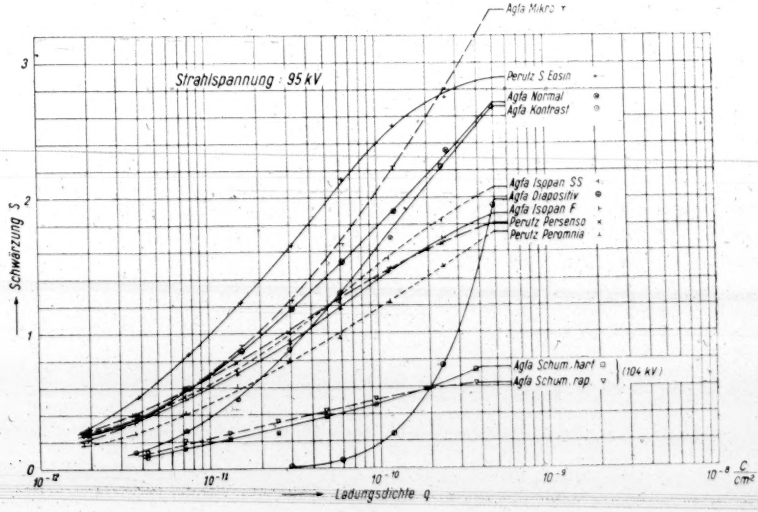


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Schwärzungskurven bei Exposition mit Elektronen von 46 und 95 kV Voltgeschwindigkeit (Emulsionen der Tabelle I). Entwicklung: Medional von Tetenal, normale Konzentration, 8 min bei 18° C. (Für Schumann-Platten: Final von Agfa, normale Konzentration, 4 min bei 18° C.)

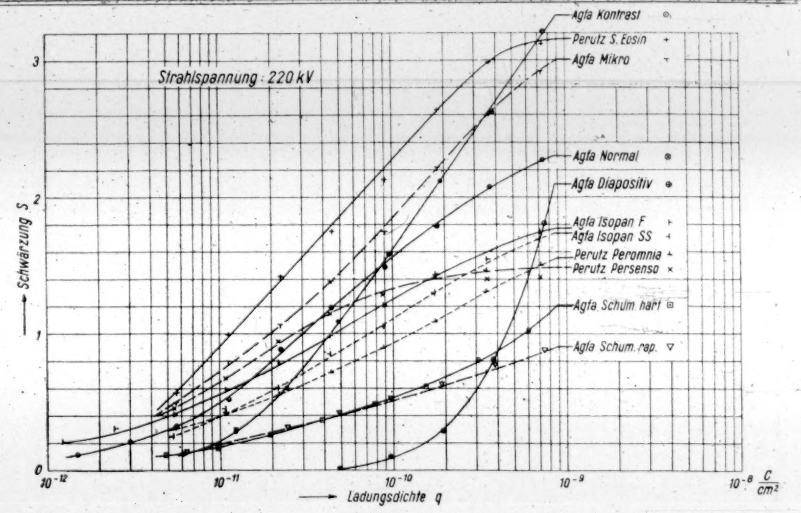


Fig. 5. Schwärzungskurven bei Exposition mit Elektronen von 220 kV Voltgeschwindigkeit (Emulsionen der Tabelle I). Entwicklung: Medional von Tetenal, normale Konzentration, 8 min bei 18° C. (Für Schumann-Platten: Final von Agfa, normale Konzentration, 4 min bei 18° C.)

e) Agfa-Schumann Hart,
Agfa-Schumann Rapid.

Bei den Schumann-Platten ist die Steilheit im Werte von 0,3—0,5 sehr gering. Sie ist fast über den ganzen Verlauf der Kurven konstant und ändert sich auch mit der Strahlspannung nur wenig. Bei den höheren Spannungen liegen die Schwärzungskurven der Schumann-Platten sehr tief unter dem der Gruppen a—c, während bei den niedrigen Spannungen die Schumann-Platten nicht unempfindlicher sind als die genannten Emulsionen. Eine wesentlich bessere Schwellenempfindlichkeit der Schumann-Rapid-Platte gegenüber der Schumann-Hart-Platte konnte nicht festgestellt werden; dagegen erwies sich bei Schwärzungen über 0,5 stets die Schumann-Hart als empfindlicher. Nachträglich angestellte Versuche über den Einfluß der Entwicklungszeit ergaben jedoch, daß mit Schumann-Platten bei 70 kV sehr viel größere Schwärzungen erzielt werden können, wenn die Entwicklungszeit nicht wie bei den wiedergegebenen Messungen mit 4 Minuten, sondern mit 6 bzw. 8 Minuten oder noch größer gewählt wird. Für eine bestimmte Schwärzung nimmt dabei die Steilheit nur wenig zu, aber die notwendige Ladungsdichte geht etwa um den Faktor 3 bzw. den Faktor 10 und noch mehr zurück.

Die Schwellenempfindlichkeit fast aller Platten (ausgenommen Diapositiv und Spektral-Blau Ultrahart) liegt innerhalb einer Zehnerpotenz. Hierin prägt sich ein wesentlich anderes Verhalten der Emulsionen bei Exposition mit Elektronenstrahlen aus, als es vom Licht her bekannt ist; die Fig. 8 und 9 geben die Schwärzungskurven wieder, die sich für die in die Untersuchung gezogenen Emulsionen bei Exposition mit Licht[1]) und gleicher Entwicklung ergaben. Es zeigt sich, daß hier zwischen der empfindlichsten und der unempfindlichsten Platte (wieder ohne Diapositiv und Spektral-Blau Ultrahart) die Schwellenempfindlichkeit um mehr als zwei Zehnerpotenzen verschieden ist. Ein Vergleich der absoluten Empfindlichkeiten zeigt, daß bei Licht zur Hervorrufung der Schwärzung 0,1 über Schleier geringere Energiemengen erforderlich sind als bei Elektronenstrahlen. So teilt Eggert (15) noch Messungen von Biltz (1933) mit, daß für Agfa-Isochrom-Rollfilm bei $\lambda = 436\,m\mu$ $2{,}1 \cdot 10^{-9}\ \frac{Ws}{cm^2}$ benötigt werden, während wir beispielsweise für die ähnliche Perutz-Persenso-Schicht bei der optimalen Spannung von etwa 60 kV $40 \cdot 10^{-9}\ \frac{Ws}{cm^2}$ finden.

1) Herr Dr. A. Küster hatte die Freundlichkeit, die Lichtexposition der Platten im Wissenschaftlichen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie AG., Wolfen (Agfa), durchzuführen, wofür ich ihm meinen besten Dank aussprechen möchte.

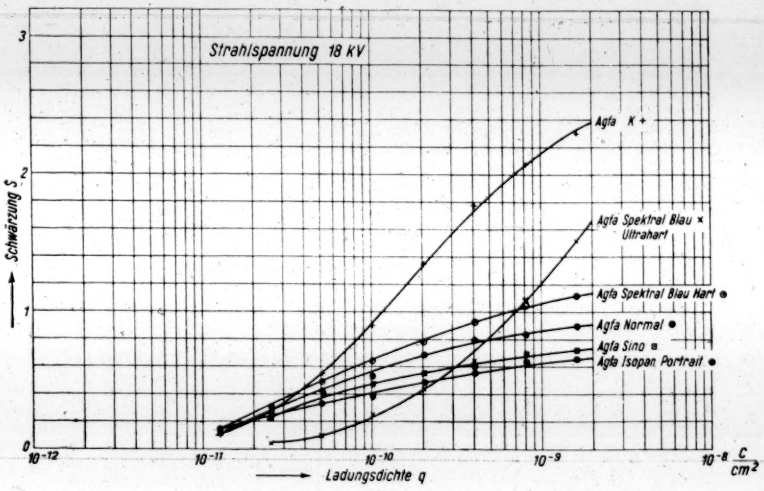


Fig. 6.

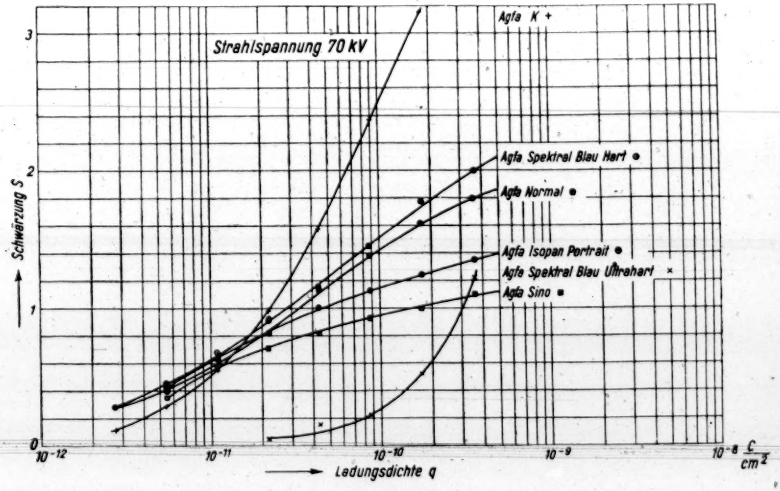


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Schwärzungskurven bei Exposition mit Elektronen von 18 und 70 kV Voltgeschwindigkeit (Emulsionen der Tabelle II). Entwicklung: Medional von Tetenal, normale Konzentration, 8 min bei 18° C.

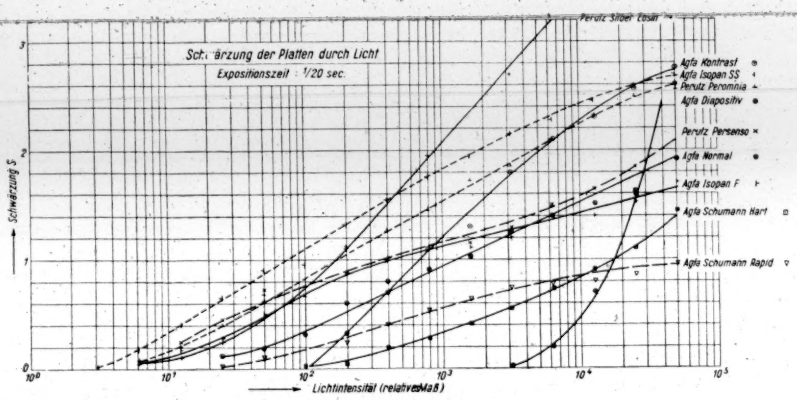


Fig. 8.

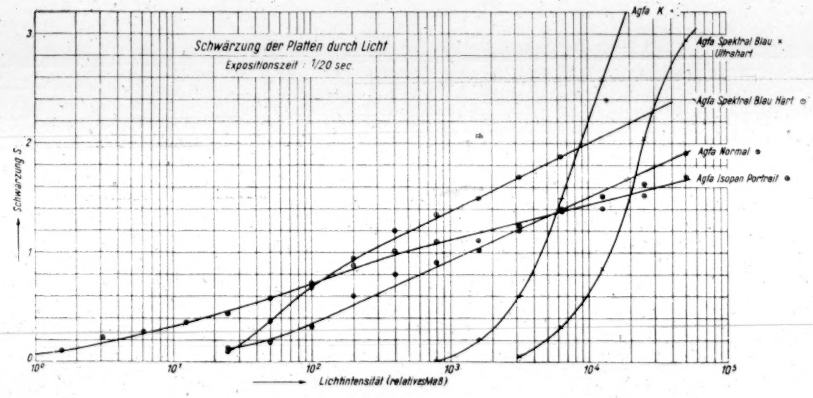


Fig. 9.

Fig. 8 und 9. Schwärzungskurven bei Exposition mit Licht. Fig. 8 vgl. Tabelle I; Fig. 9 vgl. Tabelle II. Entwicklung: Medional von Tetenal, normale Konzentration, 8 min bei 18° C. (Für Schumann-Platten: Final von Agfa, normale Konzentration, 4 min bei 18° C.)

b) Schwärzung als Funktion der Arbeitsdichte

Für die Agfa-Normalplatte und die Perutz-Peromnia-Platte sind in den Fig. 10 und 11 alle bei den verschiedenen Strahlspannungen aufgenommenen Schwärzungskurven über der aufgefallenen Arbeitsdichte $a\left[\frac{Ws}{cm^2}\right]$ aufgetragen. Diese Darstellung erlaubt einen Überblick über das Verhalten der Schicht im untersuchten Spannungsbereich. Neben dem Anwachsen der ersten Grenzschwärzung mit der Elektronengeschwindigkeit erkennen wir, daß die zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung aufzuwendende Energie mit steigender Strahlspannung zunächst bis zu einer für die Emulsion charakteristischen Strahlspannung abnimmt, um dann wieder anzusteigen. Es existiert demnach für jede Platte eine optimale Strahlspannung, bei der mit einer gegebenen Elektronenenergie die größte Schwärzungswirkung erzielt werden kann.

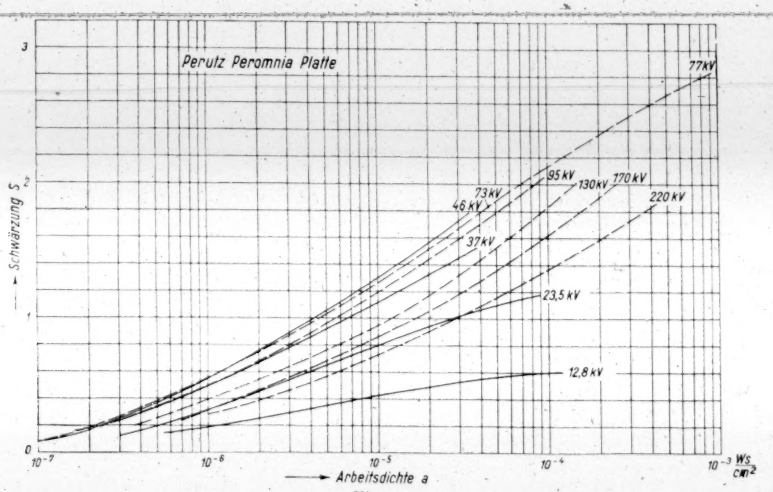


Fig. 10.

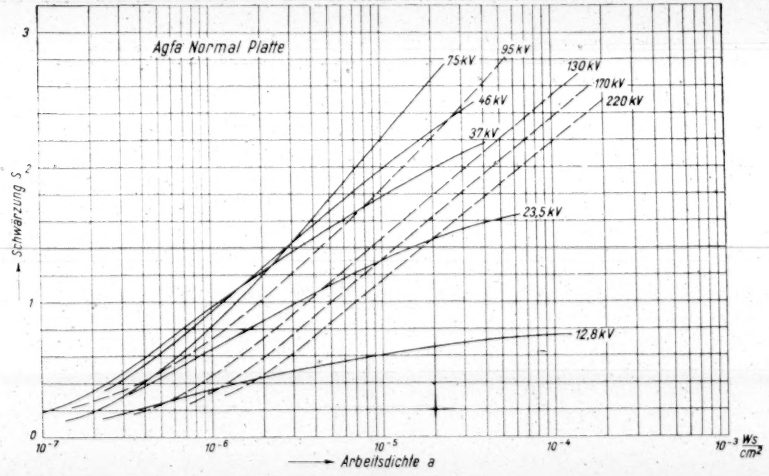


Fig. 11.

Fig. 10 und 11. Schwärzungskurven bei Exposition mit Elektronen verschiedener Voltgeschwindigkeit; Abszisse: Arbeitsdichte. Fig. 10. Perutz-Peromnia-Platte. Fig. 11. Agfa-Normalplatte.

c) Arbeitsdichte für $S = 0{,}2$ und $S = 1$ als Funktion der Strahlspannung

Für die hochauflösende Elektronenmikroskopie ist vor allem der Bereich zwischen $S = 0{,}2$ und $S = 1$ wichtig, wie sich bei Ausmessung der Schwärzung einer Anzahl guter übermikroskopischer Aufnahmen ergab. In den Fig. 12–17 sind daher für die untersuchten Schichten der Tabelle I die zur Erzielung einer Schwärzung $S = 0{,}2$ und $S = 1$ notwendigen Arbeitsdichten

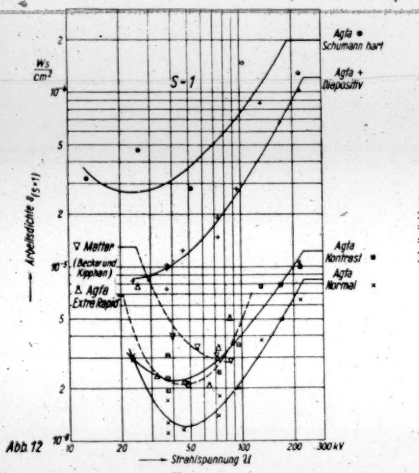


Abb. 12

Fig. 12.

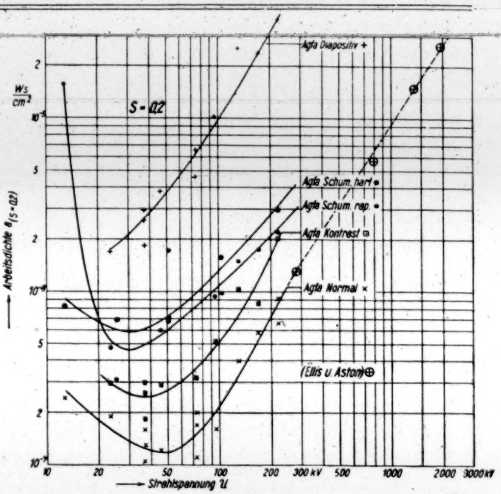


Fig. 13.

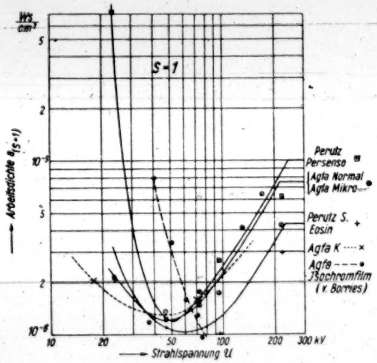


Fig. 14.

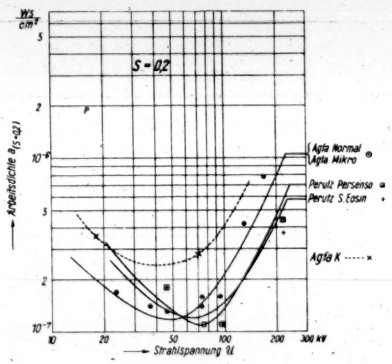


Fig. 15.

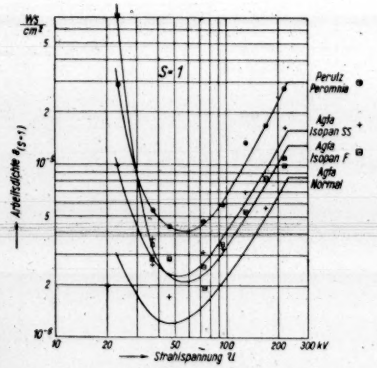


Fig. 16.

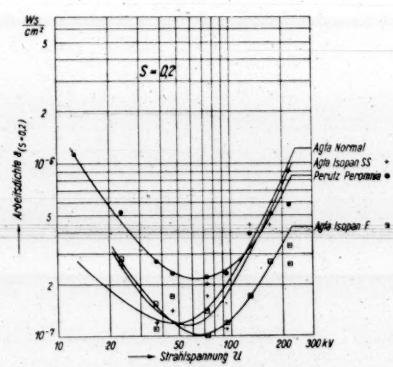


Fig. 17.

Fig. 12–17. Arbeitsdichten, die bei verschiedenen Emulsionen zur Erzeugung einer Schwärzung $S = 1$ und $S = 0{,}2$ erforderlich sind; aufgetragen über der Voltgeschwindigkeit der Elektronen.

$a_{0,2}$ und a_1 über der Strahlspannung dargestellt. Zur Zeichnung dieser Bilder wurden außer den in den Fig. 1–5 wiedergegebenen Meßdaten auch die Versuche ausgewertet, die bei Strahlspannungen von 37, 73, 130 und 170 kV ausgeführt wurden, so daß hier die gewonnene Gesamtkenntnis am vollständigsten wiedergegeben ist. Der Abfall der Kurven ist bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten zunächst sehr steil. Der Anstieg zur hohen Strahlgeschwindigkeit hin hat bei allen untersuchten Emulsionen ungefähr die gleiche Steilheit. Trotz einer gewissen Streuung der Einzelpunkte, die bei den Schumann-Platten am größten war, gelang es, bei allen Emulsionen bis auf die Agfa-Diapositiv-Platte ein deutliches Minimum und damit eine Optimalspannung zu ermitteln. Sie liegt zwischen 32 und 70 kV.

In Fig. 18 sind die Optimalspannungen über dem Emulsionsgewicht G g/cm² dargestellt.

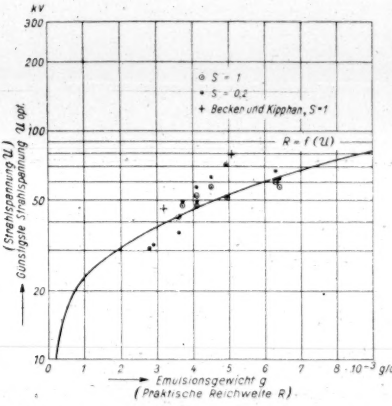


Fig. 18. Zusammenhang zwischen Emulsionsgewicht und optimaler Strahlspannung.

Das Emulsionsgewicht wurde aus der Differenz des Gewichts der Platten mit und ohne Schicht bestimmt. Um zu ermitteln, ob sich das Emulsionsgewicht im Vakuum durch Wasserabgabe ändert, wurde eine Agfa-Normalplatte vor und nach einem 3stündigen Aufenthalt im Vakuum des Übermikroskops gewogen. Der Gewichtsverlust betrug nur etwa 1 Proz. des Emulsionsgewichtes und ist damit vernachlässigbar. In Fig. 18 ist weiter die praktische Reichweite der Elektronen über der Strahlspannung eingetragen. Es zeigt sich, daß in erster Näherung diejenige Strahlspannung für eine Emulsion die optimale ist, bei der die praktische Elektronenreichweite gleich der Schichtdicke der Emulsion ist. Im einzelnen werden Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet, die dadurch hervorgerufen sein mögen, daß als Schichtgewicht das gesamte, auf der Glasplatte angebrachte Material bestimmt wurde und etwaige Grundschichten oder Deckschichten, die kein Bromsilber enthalten können, nicht im einzelnen berücksichtigt wurden. Fig. 18 zeigt, daß man für Strahlspannungen über 80 kV dickere Emulsionen verwenden sollte, wenn große Empfindlichkeit erreicht werden soll.

Nimmt man die Fig. 18 zu Hilfe, um für die in Tabelle II aufgeführten Emulsionen die ungefähre Optimalspannung zu ermitteln, und errechnet man aus den beiden in Fig. 6 und 7 niedergelegten Messungen für 18 und 70 kV die notwendigen Arbeitsdichten a_1 und $a_{0,2}$, so kann man aus den zwei Meßpunkten und der angenähert festliegenden Abszisse des Minimums auch für diese Emulsionen den ungefähren Verlauf von a_1 und $a_{0,2}$ über U in die Fig. 12–16 eintragen, wie dies in Fig. 14 und 15 für die Agfa-K-Platte mit einer punktierten Kurve versucht ist.

4. Vergleich der Ergebnisse mit der bisherigen Erfahrung

In den Fig. 12 und 14 sind die von Becker und Kipphan (1) und dem Verfasser (2) früher gefundenen Ergebnisse gestrichelt mit eingetragen. Die von Becker und Kipphan gemessenen Kurven für die Agfa-Extrarapid-Platten und die Matter-Platte passen sich recht gut in die jetzigen Bilder ein. Die Optimalspannungen für diese Emulsionen sind als Kreuze auch in Fig. 18 mit verwendet und schließen sich an die neuen Messungen befriedigend an. Die vom Verfasser für den Agfa-Isochromfilm gemessene Kurve liegt in Fig. 14 ebenfalls im erwarteten Bereich, paßt sich aber bezüglich der Optimalspannung nicht so gut ein; es ist jedoch zu bedenken, daß die Expositionszeiten bei dieser Messung um etwa 8 Größenordnungen kleiner waren als bei allen anderen Untersuchungen, und daß es sich hier im Gegensatz zu den übrigen Emulsionen um einen Film handelt, bei welchem vielleicht die beim Eindringen der Elektronen in die Filmsubstanz entstehende Fluoreszenz mehr als bei Platten zur Schwärzung mit beiträgt.

Nach dem Vorgang von Becker und Kipphan (1) wurde ferner versucht, die Messungen, die Ellis und Aston (11) über die relative Abnahme der Schwärzungswirkung von β-Strahlen mit steigender Elektronengeschwindigkeit durchgeführt haben, an unsere Ergebnisse anzuschließen. Die niedrigste Geschwindigkeit ist in dieser Untersuchung $\beta = \frac{v}{c} = 0{,}702$

($U = 278$ kV). Wenn wir beispielsweise unsere Kurve für die Agfa-Normalplatte bis auf 278 kV extrapolieren und relativ zu diesem Wert dann in der von Ellis und Aston gemessenen Relation die bei höheren Strahlspannungen zunehmenden Arbeitsdichten errechnen, so finden wir die in Fig. 13 gestrichelt eingezeichnete Gerade, die sich in der Neigung unserer Kurve gut anschließt. Man kann aus dieser Übereinstimmung folgern, daß die zu einer bestimmten Schwärzung erforderliche Arbeitsdichte bei sehr hohen Strahlenspannungen etwa mit der 1,5ten Potenz der Voltgeschwindigkeit steigt.

In einer Notiz über die Schwärzung verschiedener Emulsionen durch Elektronenstrahlen von 50–100 kV teilte Marton (12) die Schwärzungen von 11 Emulsionen im Vergleich zu der sich unter gleichen Verhältnissen ergebenden Schwärzung einer Standardemulsion (Gevaert-Prozeß) mit, ohne Messungen der aufgefallenen Ladungsdichte durchzuführen. Angaben über die genaue Strahlspannung, das Entwicklungsverfahren und der Emulsionsgewichte wurden nicht gemacht. Marton fand, daß für kleine Schwärzungen Röntgenemulsionen (Agfa-Röntgen, Eastman-Röntgen) besonders empfindlich sind, während für große Schwärzungen die Agfa-Kontrast die höchsten Werte lieferte. Wegen des Fehlens genauerer experimenteller Daten lassen sich diese Angaben mit den vorliegenden Messungen nicht in unmittelbaren Zusammenhang bringen.

5. Einfluß vorgeschalteter dünner Folien auf die Schwärzung

Um zu ermitteln, ob die von den Elektronen ausgelösten Röntgenstrahlen einen wesentlichen Anteil an der erzielten Schwärzung haben, wurde eine Agfa-Normalplatte unter teilweiser Abdeckung durch verschiedene Folien aus Cellophan, Aluminium und Kupfer bei einer Strahlspannung von 200 kV wie üblich in zeitlichen Stufen exponiert. Fig. 19a zeigt die Anordnung der Folienstreifen, Fig. 19b gibt die auf der Platte erzielten Schwärzungen wieder, die in Fig. 20 über der Ladungsdichte aufgetragen sind. Unter Fig. 19a sind die nach den Lenardschen (13) Absorptionswerten bei den einzelnen Streifen zu erwartenden Durchlässigkeiten eingetragen. Wir erkennen, daß dort, wo die Elektronendurchlässigkeit sehr klein geworden ist, auch die Schwärzung verschwindet. Da die in der Kupferfolie ausgelösten Röntgenstrahlen durch die dünnen Kupfer- und Aluminiumfolien praktisch nicht geschwächt werden, kann die auf Röntgenstrahlung beruhende Schwärzung jedenfalls nicht größer sein als die im Streifen 2 beobachtete. Wahrscheinlich ist sie aber noch geringer, da die Elektronendurchlässigkeit bei Streifen 2 noch nicht vollständig Null ist und daher die geringe dort beobachtete Schwärzung als von Elektronen herrührend angesehen werden kann. Jedenfalls können wir feststellen, daß die in der Schicht ausgelösten Röntgenstrahlen keinen nennenswerten Anteil an der erzielten Schwärzung haben.

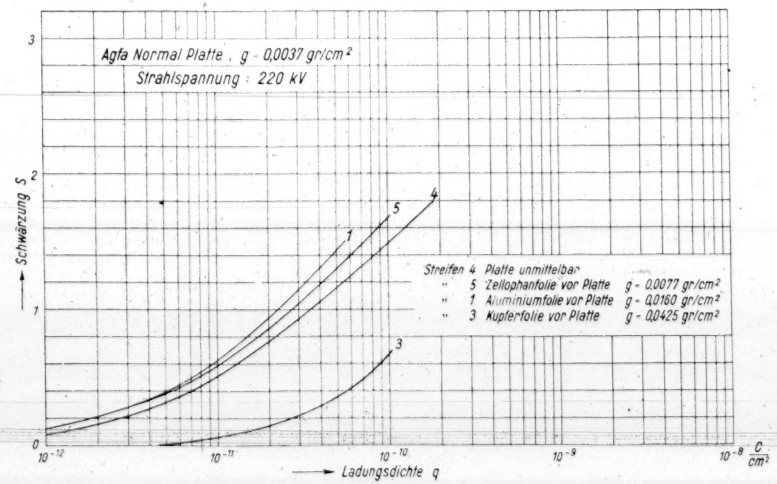
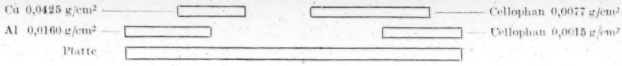


Fig. 20. Schwärzungskurven der Agfa-Normalplatte bei einer Elektronengeschwindigkeit von 220 kV, mit und ohne Vorschaltfolie (vgl. Fig. 19).



Streifen Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Foliengewicht 10^{-3} g/cm²	16,0	58,5	42,5	0	7,7	9,2	1,5
Durchlässigkeit	0,67	0,07	0,20	1,00	0,87	0,84	0,98

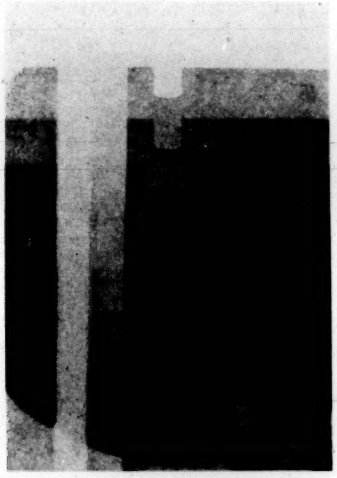


Fig. 19. Der Einfluß vorgeschalteter Folien auf die Schwärzung einer Platte. Strahlspannung: 220 kV. Agfa-Normal-Platte.

An Fig. 19 zeigt sich noch ein Ergebnis: Die Schwärzung ist in den nur durch dünne Folien abgedeckten Streifen 7, 5, 6 und 1 größer als im unabgedeckten Streifen 4. Für die Streifen 4, 5, 1 und 3 sind in Fig. 20 die Schwärzungskurven wiedergegeben. Einen ähnlichen Befund haben Brasch und Lange (14) an Elektronenstrahlen von 1,6 MV erhoben. Sie stellten fest, daß die Schwärzungswirkung auf photographischen Platten hinter einer vorgeschalteten Wasserschicht mit deren Dicke zunächst zunimmt und bei etwa 2 mm Wasser ein Maximum erreicht, um dann wieder abzufallen. Den Verstärkungsbefund möchten wir wie folgt deuten: Nach den Lenardschen Vorstellungen behalten die parallel einfallenden Elektronenstrahlen zunächst ihren Parallelfall bei und legen innerhalb der Parallelfalldicke x_1 nur einen Weg zurück, der der durchfallenen Schichtdicke gleich ist. Etwa nach 10 x_1 soll der völlig diffuse Gang der Elektronen erreicht sein, so daß von da ab in einem Schichtelement bestimmter Dicke von den Elektronen ein um den Umwegfaktor 1,8 größerer Weg zurückgelegt und eine entsprechend größere Ionisationswirkung erzielt wird. Da die photographische Schicht mit ihrem Emulsionsgewicht von 0,0037 g/cm² bei 220 kV etwa 4 x_1 entspricht, haben wir in der unabgedeckten Schicht im wesentlichen mit Parallelfall zu rechnen. Nach einer Vorschaltdicke von 0,016 g/cm² (Streifen 1), die dem 20fachen der Parallelfalldicke entspricht, ist sicher der diffuse Gang voll erreicht. Die Stromdichte ist hier auf den 0,67fachen Wert, die Elektronengeschwindigkeit infolge der Geschwindigkeitsverluste von 220 auf 195 kV und daher die Leistung auf 59 Proz. zurückgegangen. Nach Fig. 10 ist ferner die photographische Wirksamkeit der jetzt 195 kV schnellen Elektronen gegenüber den ursprünglich 220 kV schnellen Elektronen auf das 1,25fache angestiegen. Insgesamt müßte also nach Durchlaufen der Vorschaltdicke die Schwärzungswirkung auf das $1{,}8 \cdot 0{,}59 \cdot 1{,}25 = 1{,}33$fache gestiegen sein. Aus der Abszissenverschiebung der Schwärzungskurven in Fig. 20 ergibt sich der Verstärkungsfaktor zu 1,5. Die Übereinstimmung der obigen Abschätzung mit dem Versuchsergebnis ist befriedigend.

Die Methode der Verstärkungsfolien für den Nachweis und die Aufzeichnung sehr schneller Elektronen kann vielleicht auch eine praktische Bedeutung gewinnen. Um den mit dieser Maßnahme verknüpften Verlust an Auflösungsvermögen klein zu halten, muß man erstens für ein unmittelbares Anliegen der Folie an die Schicht sorgen und zweitens die Vorschaltfolie aus einem spezifisch schweren Material wählen, damit die Querwege der Elektronen innerhalb der Vorschaltfolie klein werden. Man könnte ferner daran denken, diese Vorschaltfolie gleichzeitig dazu zu benutzen, die Platten für Licht unempfindlich zu gestalten.

Tabelle I

Die in die Untersuchung gezogenen Platten

Nr.	Plattensorte	Emulsions-Nr.	Emulsions-Gewicht g/cm²
1a	Agfa-Schumann Hart a	1937	0,0028
1b	Agfa-Schumann Hart b	1957	0,0025
2a	Agfa-Schumann Rapid a	1040	0,0029
2b	Agfa-Schumann Rapid b	1058	0,0028
3	Agfa-Diapositiv	S 2186	0,0030
4	Agfa-Kontrast	P 2107	0,0036
5	Agfa-Normal	O 2032	0,0037
6	Agfa-Mikro	Mi 1038	0,0041
7	Perutz-Silber-Eosin	31231/707	0,0063
8	Perutz-Persenso	31244	0,0049
9	Perutz-Peromnia	30930	0,0064
10	Agfa-Isopan SS	FS 7380	0,0041
11	Agfa-Isopan F	FF 4187	0,0045

Tabelle II

Weitere in die Untersuchung gezogene Platten

Nr.	Plattensorte	Emulsions-Nr.	Emulsions-Gewicht g/cm²
5	Agfa-Normal	O 2032	0,0037
12	Agfa-K	12–65/9 Nr. 1955	0,0056
13	Agfa-Spektral-Blau Hart	WI 3002	0,0045
14	Agfa-Spektral-Blau Ultrahart	WI 3097	0,0040
15	Agfa-Sino	28 882	0,0068
16	Agfa-Isopan Portrait	FD 6127	0,0040

Literaturverzeichnis

1) Becker, A., und E. Kipphan, Die photographische Wirkung mittelschneller Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (5) **10**, 15–51, 1931.

2) Borries, B. v., Außenaufnahme am Kathodenstrahloszillographen. Diss. TH Berlin 1–38, 1932.

3) Bunsen, R., und H. Roscoe, Photochemische Untersuchungen. VI. Abhandlung: Meteorologische Lichtmessungen. Ann. d. Phys. **117**, 529–562, 1862.

4) Borries, B. v., und M. Knoll, Die Schwärzung photographischer Schichten durch Elektronen und elektronenerregte Fluoreszenz. Physik. Zeitschr. **35**, 279–289, 1934.

5) Borries, B. v., und E. Ruska, Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen. Erg. d. exakt. Naturwiss. **19**, 237–322, 1940.

6) Borries, B. v., und E. Ruska, Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes. Wiss. Veröff. Siemens **17**, 99–106, 1938.
7) Borries, B. v., und E. Ruska, Ein Übermikroskop für Forschungsinstitute. Naturwiss. **27**, 577–582, 1939; vgl. auch Siemens-Zeitschr. **20**, 217–227, 1940.
8) Müller, H. O., und E. Ruska, Ein Übermikroskop für 220 kV Strahlspannung. Kolloid-Zeitschr. **95**, 21–25, 1941.
9) Dosse, J., Zur Ausmessung des Feldes magnetischer Elektronenlinsen. Zeitsch. f. Phys. **117**, 437–443, 1941.
10) Seitz, W., und G. Harig, Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. Physik. Zeitschr. **30**, 758 bis 760, 1929.
11) Ellis, C. D., und G. H. Aston, The Dependance of the Photographic Action of β Rays on their Velocity. Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 645–650, 1928.
12) Marton, L., On the Sensitivity of Photographic Emulsions for Electrons between 50 and 100 kev. Phys. Rev. **56**, 290, 1939.
13) Lenard, P., Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. S. 113 und Tafel V. Karl Winter, Heidelberg 1925.
14) Brasch, A., und F. Lange, Aussichten und Möglichkeiten einer Therapie mit schnellen Kathodenstrahlen. Strahlenther. **51**, 119–128, 1934.
15) Eggert, J., Die Leistungsfähigkeit photographischer Schichten in der Spektrographie aller Wellenlängen. Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 177–186, 1933.

Berlin-Siemensstadt, im Januar 1942.

(Eingegangen 21. April 1942)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min

Die Zahlen der Spalten 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1 000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
April 1942		April 1942	
Tag	Abweichung	Tag	Abweichung
1.	+41	16.	− 6
2.	+17	17.	− 8
3.	—	18.	+10
4.	+22	19.	—
5.	—	20.	+ 8
6.	—	21.	+ 7
7.	+22	22.	− 2
8.	+22	23.	+ 7
9.	+ 6	24.	+ 7
10.	+ 5	25.	+ 5
11.	+10	26.	—
12.	—	27.	+ 1
13.	− 4	28.	+ 8
14.	+ 3	29.	+ 9
15.	+ 1	30.	+ 4

Berlin-Charlottenburg, den 7. Mai 1942.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abt. II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Walter Rüdorff für anorganische Chemie, an der Universität Hamburg der Observator Dr. Johannes Larink für Grundfächer der Astronomie, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. H. Krefft für elektrische Lichterzeugung, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Rudolf Jung für Geodäsie.

Ernannt: Der ao. Professor an der Universität Leipzig Dr. Karl Schiebold zum ao. Professor der Röntgenkunde an der Technischen Hochschule Dresden, der Dozent für Chemie an der Universität Königsberg Dr. Peter W. Schwenk zum ao. Professor daselbst, der o. Professor an der Universität Kiel Dr. Hans Kopfermann zum o. Professor für Atomphysik an der Universität Göttingen, der Direktor der Chemischen Versuchsstation des Deutschen Kalisyndikats in Berlin Dr. Fritz Alten zum Honorarprofessor an der Universität Königsberg, der Dozent Dr. Gustav Kortüm in Tübingen zum ao. Professor für physikalische Chemie daselbst, der Dozent Dr. Ernst Weinel an der Universität Jena zum ao. Professor für angewandte Mathematik daselbst.

Vom Lehramt zurück: Der o. Professor für Atomphysik und Direktor des II. Physikalischen Instituts der Universität Göttingen Dr. Georg Joos.

Personalien: Dr. ing. habil. Maximilian Plotnikow, Oberingenieur am Institut für Angewandte Photochemie der T. H. Berlin, erhielt von der Photographischen Gesellschaft in Wien für seine Arbeiten in Infrarot die Silberne Voigtländer-Medaille.

Gestorben: Der frühere ao. Professor für elektro- und physikalische Chemie und Großtechnik an der Universität Münster Dr. Heinrich Danneel in Göttingen, der Lehrbeauftragte für Flugtechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Carl Töpfer (im Osten gefallen), der außerplanmäßige Professor für Philosophie und Mathematik an der Universität Innsbruck Dr. Ernst Foradori (im Felde gefallen), der wissenschaftliche Leiter der Zeiss-Aerotopograph G. und frühere o. Professor für Geodäsie und Photogeometrie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Otto von Gruber, der Physiker bei IG. Farben in Ludwigshafen Dr. Friedrich Schotzky (im Osten gefallen), der Begründer und frühere Leiter des Physikalisch-Meteorologischen Observatoriums in Davos Prof. Dr. Carl Dorno, der o. Professor für Meteorologie an der Universität Innsbruck Dr. Arthur Wagner, der frühere o. Professor der Chemie an der Universität Köln Dr. August Darapsky, der Honorarprofessor für Meteorologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Albert Peppler.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany